

Kamil Berdechowski, Tomasz Łączek
Institut Nafty i Gazu, Kraków

Ocena wpływu zanieczyszczenia międzyproduktowego benzyny silnikowej olejem napędowym na wybrane parametry jakościowe

Wprowadzenie

Zanieczyszczenie międzyproduktowe może nastąpić na każdym etapie łańcucha dostaw. Może być ono wynikiem nieodpowiedniego doboru wyposażenia oraz sprzętu, nieprawidłowej konserwacji, bądź nieprawidłowej kontroli, a także niewłaściwego prowadzenia operacji. Na łańcuch dystrybucyjny składają się cztery zasadnicze etapy (miejsca, w których może nastąpić potencjalne zanieczyszczenie paliwa):

- rafineria – miejsca wytwarzania i wysyłania produktów środkami transportu,
- terminale, gdzie napełnia się autocysterny w celu dostawy do stacji paliw,
- transport z rafinerii do terminali oraz z terminali do stacji paliw,
- stacje paliw [5].

Na złą jakość paliwa sprzedawanego na stacjach może mieć wpływ niewłaściwe postępowanie na każdym z ww. etapów łańcucha dostaw.

Pierwszym miejscem, w którym może dojść do zanieczyszczenia benzyny silnikowej olejem napędowym jest baza magazynowa – hurtownia paliw, gdzie następuje załadunek do cystern samochodowych. Zanieczyszczenie może nastąpić, jeśli baza posiada tylko jedno stanowisko do napełniania cystern. Wówczas za pomocą tego samego nalewaka i wspólnego odcinka rurociągu tłoczone są naprzemiennie różne gatunki paliw. Aby uniknąć wzajemnego zanieczyszczenia, w momencie zmiany gatunku paliwa (przed napełnianiem kolejnej komory autocysterny) system napełniania paliwem należy przepłukać, a zanieczyszczone paliwo skierować do zlewek naftowych.

Ważnym etapem dystrybucji, w którym benzyna silnikowa narażona jest na zanieczyszczenie, jest przesył rurociągiem od producenta do bazy magazynowej. Tym samym odcinkiem rurociągu tłoczone są bowiem naprzemiennie: benzyna silnikowa i olej napędowy. Aby zapewnić właściwą jakość paliw, objętość cieczy, która mogła ulec zanieczyszczeniu innym gatunkiem paliwa (tzw. „korek”) zawraca się do rafinerii. Przy zachowaniu przyjętych procedur zapewnienia jakości, jeśli nie wystąpiła sytuacja awaryjna, nie ma możliwości skierowania do sprzedaży benzyny silnikowej zanieczyszczonej olejem napędowym. Benzyna silnikowa z baz magazynowych do odbiorcy finalnego dostarczana jest autocysternami. Przy transporcie w tej samej komorze autocysterny na przemian: benzyny silnikowej i oleju napędowego oraz niedokładnym oczyszczeniu cysterny po poprzednim paliwie, może dojść do zanieczyszczenia powodującego zmianę niektórych parametrów fizykochemicznych nowo wlanego paliwa. Kolejną czynnością, podczas której istnieje ryzyko zanieczyszczenia benzyny silnikowej, jest przepompowywanie paliwa z autocysterny do zbiornika na stacji paliw. Używanie tego samego przewodu spustowego w trakcie rozładunku różnego rodzaju paliw może spowodować ich zmieszanie. Ma to miejsce wtedy, gdy po przepompowaniu oleju napędowego przystępuje się do przepompowania benzyny bez uprzedniego opróżnienia resztek oleju z węża autocysterny. Z doświadczeń Instytutu Nafty i Gazu wynika, że jest to najczęstsza przyczyna zanieczyszczenia benzyny silnikowej olejem napędowym. Biorąc pod uwagę typowe ilości zakupywanych przez

stacje benzyn silnikowych oraz objętości przewodów cysterny i węża spustowego, najczęściej benzyna zostaje zanieczyszczona 2–3% (V/V) oleju napędowego.

Dla zapewnienia najwyższej jakości produktu w miejscu dostawy do konsumenta zalecana jest weryfikacja jakościowa produktu przed jego wysyłką z rafinerii, gdzie znajdują

się systemy i procedury umożliwiające zapobieganiu zanieczyszczenia produktu w drodze do miejsca sprzedaży detalicznej. Jednocześnie konieczne jest, aby personel zaangażowany w każdy z poszczególnych etapów dystrybucji został odpowiednio przeszkolony, znał procedury operacyjne oraz rozumiał znaczenie ich stosowania [5].

Temperatura końca destylacji benzyny jako parametr regulowany przez normę PN-EN 228

W sierpniu 2008 r. ukazał się Raport Głównego Inspektora Inspekcji Handlowej [3], podsumowujący wyniki kontroli jakości paliw ciekłych przeprowadzonych w pierwszym półroczu 2008 r. W tym okresie skontrolowano 1023 podmioty, z czego większość (970) stanowiły stacje paliw. Kontrolowane miejsca zostały wytypowane na podstawie skarg kierowców, informacji Policji i negatywnych wyników poprzednich kontroli (system krajowy). Pozostałe miejsca zostały wybrane metodą losową (system europejski). Z raportu wynika, że w co czwartej z zakwestionowanych próbek benzyn została przekroczona temperatura końca destylacji (TKD). Podobna statystyka utrzymywała się w roku 2009. Urząd Ochrony Konkurencji i Konsumenta w okresie od 15 stycznia do 15 września 2009 r. skontrolował 1007 stacji benzynowych. Ze sporządzonego Raportu [4] wynika, że we wskazanym okresie co trzecia zakwestionowana próbka miała przekroczoną temperaturę końca destylacji.

Zgodnie z rozporządzeniem Ministra Gospodarki z dnia 9 grudnia 2008 r. w sprawie wymagań jakościowych dla paliw ciekłych, wartość maksymalna TKD dla benzyny silnikowej wynosi 210°C, przy czym ze względu na niepewność pomiarową dopuszczalna granica temperaturowa to 216,2°C.

Temperatura końca destylacji o wartości wyższej niż dopuszczona przez normę może być spowodowana obecno-

ścią w benzynie cięższych frakcji naftowych. W literaturze opisano wpływ dodatku oleju napędowego na niektóre parametry benzyny silnikowej. W [6] porównano ze sobą próbki czystej benzyny silnikowej oraz tej samej benzyny silnikowej zawierającej dodatek oleju napędowego w ilości 2,52% (m/m). Zanieczyszczenie olejem napędowym spowodowało wzrost TKD z 208°C do 210°C. Drugim zmierzonym parametrem była pozostałość po destylacji. W przypadku czystej benzyny silnikowej pozostałość wynosiła 1% (V/V), natomiast benzyna silnikowa z dodatkiem ON wykazała podczas badania aż 3% (V/V) pozostałości poddestylacyjnej, przekraczając tym samym o połowę dopuszczalną wartość. Dla porównania, sprawdzono także pozostałość poddestylacyjną innej benzyny silnikowej, bez zanieczyszczeń olejowych, ale posiadającej identyczną TKD jak próbka benzyny zawierająca olej napędowy. W tym przypadku pozostałość po destylacji była charakterystyczna dla benzyny silnikowej o prawidłowym składzie i wyniosła 1% (V/V).

Badania wpływu wysokowrzących frakcji węglowodorowych (oleju napędowego) lub FAME na temperaturę końca destylacji benzyny silnikowej prowadzone są obecnie w ramach grup roboczych CEN TC/19 [4]. Badania te mają na celu opracowanie metody identyfikacji zanieczyszczeń benzyny silnikowej wyżej wrzącymi związkami chemicznymi wykorzystując metody analizy chromatograficznej [2].

Wyniki badań

W ramach niniejszej pracy zbadano próbkę benzyny silnikowej o temperaturze końca destylacji równej 207°C. Z benzyny wyjściowej sporządzono próbki zawierające olej napędowy na poziomie: 1% (V/V), 2% (V/V), 3% (V/V), 4% (V/V) i 5% (V/V). Mieszaniny modelowe skomponowano w warunkach zapewniających jak najmniejsze straty na odparowanie – w ten sposób wyeliminowano możliwość zmiany gęstości w trakcie sporządzania próbek. W tablicy 1 zamieszczono podstawowe parametry fizykochemiczne użytych paliw.

Na podstawie otrzymanych wyników badań nie stwier-

dzono żadnych odstępstw od wymagań norm (zarówno dla benzyny, jak i oleju napędowego) w zakresie oznaczonych parametrów. Wartości wszystkich oznaczonych parametrów były zgodne z wymaganiami norm: PN-EN 228:2009 w odniesieniu do benzyny silnikowej i PN-EN 590:2009 w odniesieniu do oleju napędowego.

Próbki benzyn zanieczyszczonych olejem napędowym poddano badaniom składu frakcyjnego. Pomiaru te miały na celu określenie, w jaki sposób zmieniają się właściwości benzyny w miarę wzrostu zanieczyszczenia olejem napędowym. Wyniki badań składu frakcyjnego dla obu benzyn

Tablica 1. Właściwości poddanych badaniom benzyn i oleju napędowego

Parametr	Jednostka	Benzyna II (TKD = 207°C)	Wymagania PN-EN 228:2009	Olej napędowy	Wymagania PN-EN 590:2009	
Skład frakcyjny						
Temperatura początku destylacji	[°C]	41,0	Brak wymagań	161,5	Brak wymagań	
5% odparowuje do		55,0		201,5		
10% odparowuje do		60,1		210,7		
15% odparowuje do		63,9		219,4		
20% odparowuje do		67,8		228,2		
30% odparowuje do		77,2		243,8		
40% odparowuje do		90,4		261,2		
50% odparowuje do		105,3		277,2		
60% odparowuje do		117,5		293,0		
70% odparowuje do		128,7		307,6		
80% odparowuje do		145,4		321,2		
85% odparowuje do		155,6		328,2		
90% odparowuje do		166,6		336,3		
95% odparowuje do		181,4		349,3		360
Temperatura końca destylacji				206,9		maks. 210
Do 70°C odparowuje	[% (V/V)]	22,6	min. 22	Nie dotyczy	Nie dotyczy	
Do 100°C odparowuje		46,4	min. 46			
Do 150°C odparowuje		82,3	min. 75			
Do 250°C odparowuje		Nie dotyczy	Nie dotyczy	33,6	maks. 65	
Do 350°C odparowuje				95,2	min. 85	
Pozostałość po destylacji		1,0	maks. 2,0	1,7	Brak wymagań	
Gęstość w 15°C	[g/cm ³]	0,747	min. 0,720 maks. 0,760	0,839	min. 0,820 maks. 0,845	
Zawartość żywic obecnych	[mg/100 ml]	0,30	maks. 5	Nie dotyczy	Nie dotyczy	
Zawartość żywic nieprzemywanych		1,80	Brak wymagań			
Liczba oktanowa badawcza		95,6	min. 95			

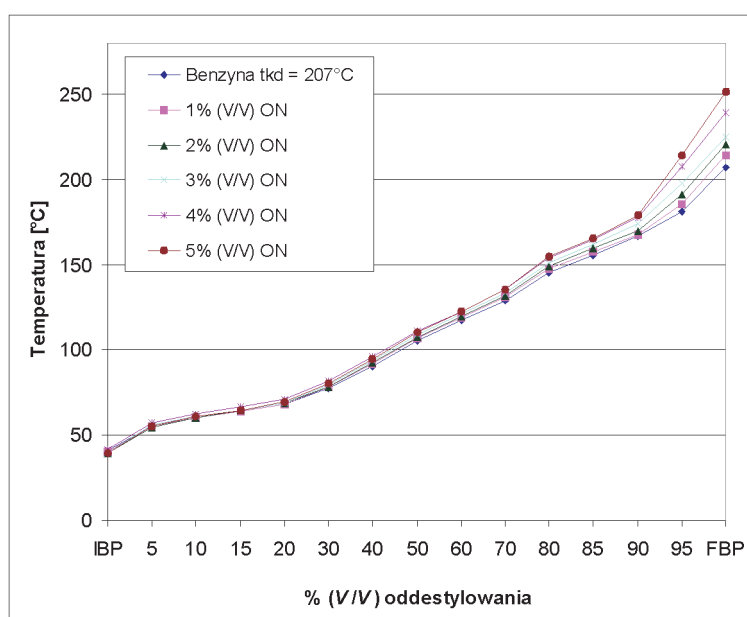
zestawiono w tablicy 2. Wartości odbiegające od wymagań normy PN-EN 228 wyróżniono kolorem czerwonym.

Wyniki badań składu frakcyjnego benzyny silnikowej zanieczyszczonej różnymi ilościami oleju napędowego pokazują zmiany tego parametru w szerokim zakresie krzywej destylacji. Wyraźny wpływ – w kierunku wzrostu temperatur oddestylowania dla poszczególnych objętości odparowującej benzyny silnikowej – dał się zauważyć już po odparowaniu 40% (V/V) cieczy (dla obu badanych serii próbek benzyn). Na wykresie 1 zobrazowano zachodzące zmiany.

Analizując wyniki badań składu frakcyjnego można się spodziewać, że zanieczyszczenie frakcjami ON benzyny silnikowej o niższej temperaturze końca destylacji niż benzyny omawianej w ramach tej pracy spowodować może mniejszy efekt przyrostu TKD. W takim przypadku nawet niewielka ilość (od 1 do 2% (V/V)) oleju napędowego może powodować wzrost TKD na poziomie dopuszczalnej wartości. Benzyna taka – pomimo spełnienia wymagań pod kątem składu frakcyjnego – może nie spełniać innych ważnych parametrów fizykochemicznych. W związku

Tablica 2. Wyniki destylacji mieszanin modelowych

Parametr	Jednostka	Benzyna (TKD = 207°C) z domieszką oleju napędowego na poziomie:					
		% (V/V)					
		Benzyna bez domieszki	1	2	3	4	5
Temperatura początku destylacji	[°C]	41,0	40,1	39,4	39,6	41,3	39,6
5% odparowuje do		55,0	55,1	54,3	55,5	57,0	55,4
10% odparowuje do		60,1	60,2	60,0	60,9	62,6	60,6
15% odparowuje do		63,9	64,0	64,1	64,8	66,6	64,7
20% odparowuje do		67,8	68,1	68,4	69,0	71,0	69,2
30% odparowuje do		77,2	77,8	78,4	79,5	81,9	80,1
40% odparowuje do		90,4	91,6	92,1	93,6	96,3	94,4
50% odparowuje do		105,3	106,8	107,6	108,9	111,0	110,2
60% odparowuje do		117,5	118,7	119,6	121,0	122,6	122,2
70% odparowuje do		128,7	130,8	131,7	133,3	135,3	135,7
80% odparowuje do		145,4	147,8	149,0	151,2	153,9	154,4
85% odparowuje do		155,6	157,9	159,5	161,8	164,6	165,5
90% odparowuje do		166,6	167,4	169,5	174,1	177,6	179,2
95% odparowuje do		181,4	185,8	191,0	197,4	207,8	214,3
Temperatura końca destylacji		206,9	213,8	220,8	225,2	238,9	251,4
Do 70°C odparowuje	[% (V/V)]	22,6	22,3	22,1	21,1	18,9	20,9
Do 100°C odparowuje		46,4	45,6	45,1	44,0	42,6	43,5
Do 150°C odparowuje		82,3	81,1	80,5	79,4	78,0	77,8
Pozostałość po destylacji		1,0	1,5	1,9	2,4	2,5	2,6



Rys. 1. Zmiany składu frakcyjnego benzyny silnikowej o TKD = 207°C zanieczyszczonej olejem napędowym

z tym badanie składu frakcyjnego nie powinno być jedynym testem na obecność ciężkich frakcji w benzynie. Należy bacznie przyjrzeć się innym parametrom benzyny silnikowej, na które może mieć wpływ zanieczyszczenie frakcją oleju napędowego.

W ramach niniejszej pracy przeprowadzono dodatkowo badania w zakresie zawartości żywic obecnych i nieprzemysłowych. Norma PN-EN 228:2009 oraz rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 9 grudnia 2008 r. w sprawie wymagań jakościowych dla paliw ciekłych regulują wymagania dotyczące zawartości żywic obecnych. Ilość żywic według ustaleń nie powinna przekroczyć wartości 5 mg/100 ml. Benzyna wyjściowa oraz próbka zanieczyszczona frakcją oleju napędowego na poziomie 1% (V/V) zawierały poniżej 5 mg żywic w przeliczeniu na 100 ml objętości. Reszta próbek, tj. o zawartościach 2–5% (V/V) ON, nie spełniła postawionych wymagań jakościowych. W przypadku tych próbek zawartości

żywic obecnych przekroczyły dopuszczalną wartość już dla zawartości 2% (V/V) ON, a dla próbki o najwyższym zanieczyszczeniu olejem napędowym dały wartość 17,60 mg/100 ml. W omawianych wyżej mieszankach zbadano również zawartość żywic nieprzemysłowych – parametru nieregulowanego przez normę PN-EN 228, ale znajdującego się w Światowej Karcie Paliw. Próbki o zawartości 1–3% (V/V) ON spełniły wymagania postawione przez Światową Kartę Paliw dla tego parametru w benzynie 3 i 4 kategorii, tj. 30 mg/100 ml, natomiast próbki zanieczyszczone ON na poziomie 4–5% (V/V) przekroczyły tę wartość. Szczegółowe wyniki badań na zawartość żywic zestawiono w tablicy 3.

Wyznaczenie temperatury końca destylacji metodą obliczeniową

Istnieje metoda obliczeniowa pozwalająca teoretycznie wyznaczyć nieaddytywne parametry benzyn silnikowych. Za pomocą wzorów zaproponowanych przez korporację Ethyl [1] można wyznaczyć takie parametry jak: RVP, LOM, LOB oraz skład frakcyjny. Do obliczenia temperatury oddestylowania do określonej objętości stosowane jest poniższe równanie:

$$T_x = \sum_{i=1}^n v_i BV_{xi} \quad (1)$$

gdzie:

T_x – jest obliczaną temperaturą oddestylowania zadanej objętości (T_0 , T_{10} , T_{30} , T_{50} , T_{70} , TKD),

v_i – udział komponentu wyrażony w ułamku objętościowym (V/V),

BV_{xi} – wartość temperatury zmieszania dla stopnia odparowania do objętości x , obliczona dla komponentu i według wzoru:

$$BV_{xi} = C_0 + C_{1x} A_i + C_{2x} A_i^2 + C_{3x} A_i^3 + C_{4x} A_i G_i + C_{5x} \frac{G_i}{A_i} + C_{6x} \frac{G_i}{A_i^2} + C_{7x} G_i \quad (2)$$

gdzie:

A_i – średnia temperatura wrzenia komponentu i , wyrażona w stopniach Fahrenheita,

Tablica 3. Wybrane właściwości benzyn silnikowych zanieczyszczonych olejem napędowym

Nazwa próbki	Parametr	
	Zawartość żywic nieprzemysłowych [mg/100 ml]	Zawartość żywic obecnych [mg/100 ml]
0% (V/V) ON	1,80	0,30
1% (V/V) ON	8,04	3,51
2% (V/V) ON	14,70	6,66
3% (V/V) ON	18,15	9,00
4% (V/V) ON	67,33	14,72
5% (V/V) ON	79,49	17,60

G_i – różnica pomiędzy T_{90} a T_{10} , w stopniach Fahrenheita, $C_{0x} \div C_{7x}$ – współczynniki dla każdego punktu destylacji.

Średnią temperaturę wrzenia składnika obliczono według wzoru:

$$A_i = \frac{T_{10} + 2 \cdot T_{50} + T_{90}}{4} \quad (3)$$

Dla temperatury końca destylacji współczynniki $C_{0x} \div C_{7x}$ przyjmują wartości podane w tablicy 4.

Do obliczeń wykorzystano wyniki badania składu frakcyjnego benzyny silnikowej oraz oleju napędowego zamieszczone w tablicy 1. Wartości TKD wyznaczone metodą obliczeniową zestawiono w tablicy 5, wraz z wartościami otrzymanymi doświadczalnie w wyniku destylacji mieszanin modelowych.

Wyniki otrzymane metodą obliczeniową są bardzo zbliżone wartością do temperatur końca wrzenia uzyskanych metodą destylacji atmosferycznej. Różnica temperatur pomiędzy dwiema metodami dla każdej z pięciu próbek nie przekroczyła niepewności pomiarowej wynoszącej $\pm 7,5^\circ\text{C}$, ani odtwarzalności – wynoszącej $\pm 10,5^\circ\text{C}$. Pozwala to stwierdzić, że wzory podane przez Korporację Ethyl w sposób prawidłowy odwzorowują przebieg destylacji próbek benzynowych zanieczyszczonych olejem napędowym.

Tablica 4. Współczynniki do wyznaczania temperatury końca destylacji metodą obliczeniową, według metody podanej przez korporację Ethyl

Współczynnik	C0	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7
Wartość współczynnika dla TKD	415	0	$-6,42 \times 10^{-3}$	$1,88 \times 10^{-5}$	$2,38 \times 10^{-3}$	0	0	0

Tablica 5. Porównanie wartości *TKD* wyznaczonych metodą teoretyczną i doświadczalną

Próbka	<i>TKD</i> metodą obliczeniową [°C]	<i>TKD</i> destylacji metodą doświadczalną [°C]	Różnica [°C]
1% (V/V) ON	216,2	213,8	2,4
2% (V/V) ON	223,2	220,8	2,4
3% (V/V) ON	230,2	225,2	5,0
4% (V/V) ON	237,3	238,9	1,6
5% (V/V) ON	244,3	251,4	7,1

Podsumowanie

Analiza składu frakcyjnego badanych benzyn silnikowych pozwoliła określić negatywny wpływ oleju napędowego na ten parametr. Szczególnie odstępstwa od normy odnotowano dla temperatur końca destylacji przebadanych próbek. Na podstawie badań zawartości żywic obecnych i nieprzemysłowych stwierdzono znaczący ich wzrost w miarę zwiększania się poziomu zanieczyszczeń olejem

napędowym. Metoda wykorzystująca wzory korporacji Ethyl do teoretycznego wyznaczania punktów destylacji, pozwala na podstawie temperatury końca destylacji oszacować ilość oleju napędowego w próbce benzyny, albo przy wiedzy o ilości oleju napędowego prognozować wartość temperatury końca destylacji (*TKD*) zanieczyszczonej benzyny silnikowej.

Artykuł nadesłano do Redakcji 13.04.2010 r. Przyjęto do druku 23.06.2010 r.

Recenzent: doc. dr Michał Krasodomski

Literatura

- [1] Baird C.T.: *Guide to petroleum product blending*. Austin, Texas, 1989.
- [2] Koppen P.: *High Boilers in Gasoline. PAC-Bringing Innovative Solutions to Sandards*. Materiały robocze CEN/TC 19 WG 21, May 2009.
- [3] *Raport podsumowujący wyniki kontroli jakości paliw: styczeń-czerwiec 2008*. Główny Inspektorat Inspekcji Handlowej, Warszawa, sierpień 2008.
- [4] *Raport podsumowujący wyniki kontroli jakości paliw: styczeń-wrzesień 2009*. Urząd Ochrony Konkurencji i Konsumenta, Warszawa, październik 2009. http://www.uokik.gov.pl/pl/jakosc_paliw/wyniki_kontroli_jakosci_paliw/
- [5] Raport techniczny PKN-CEN/TR 15367-3 *Przetwory naftowe. Poradnik prawidłowego postępowania. Cz. 3: Zabezpieczenie przed zanieczyszczeniem międzyproduktowym*. 2009.
- [6] Stournas S.: *National Technical University of Athens, Department of Chemical Engineering, Fuel Technology Laboratory, Gravimetric determination of gasoline heavy ends (flash residue)*. Materiały robocze CEN/TC 19 WG 21.



Mgr Kamil BERDECHOWSKI – absolwent Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego. Pracownik Zakładu Paliw i Procesów Katalitycznych INiG. Realizuje prace badawcze w tematyce paliw płynnych.



Mgr inż. Tomasz ŁACZEK – pracownik Zakładu Paliw i Procesów Katalitycznych INiG. Zajmuje się tematyką olejów napędowych i opałowych.