

PALIWA CIEKŁE

Podział paliw ciekłych

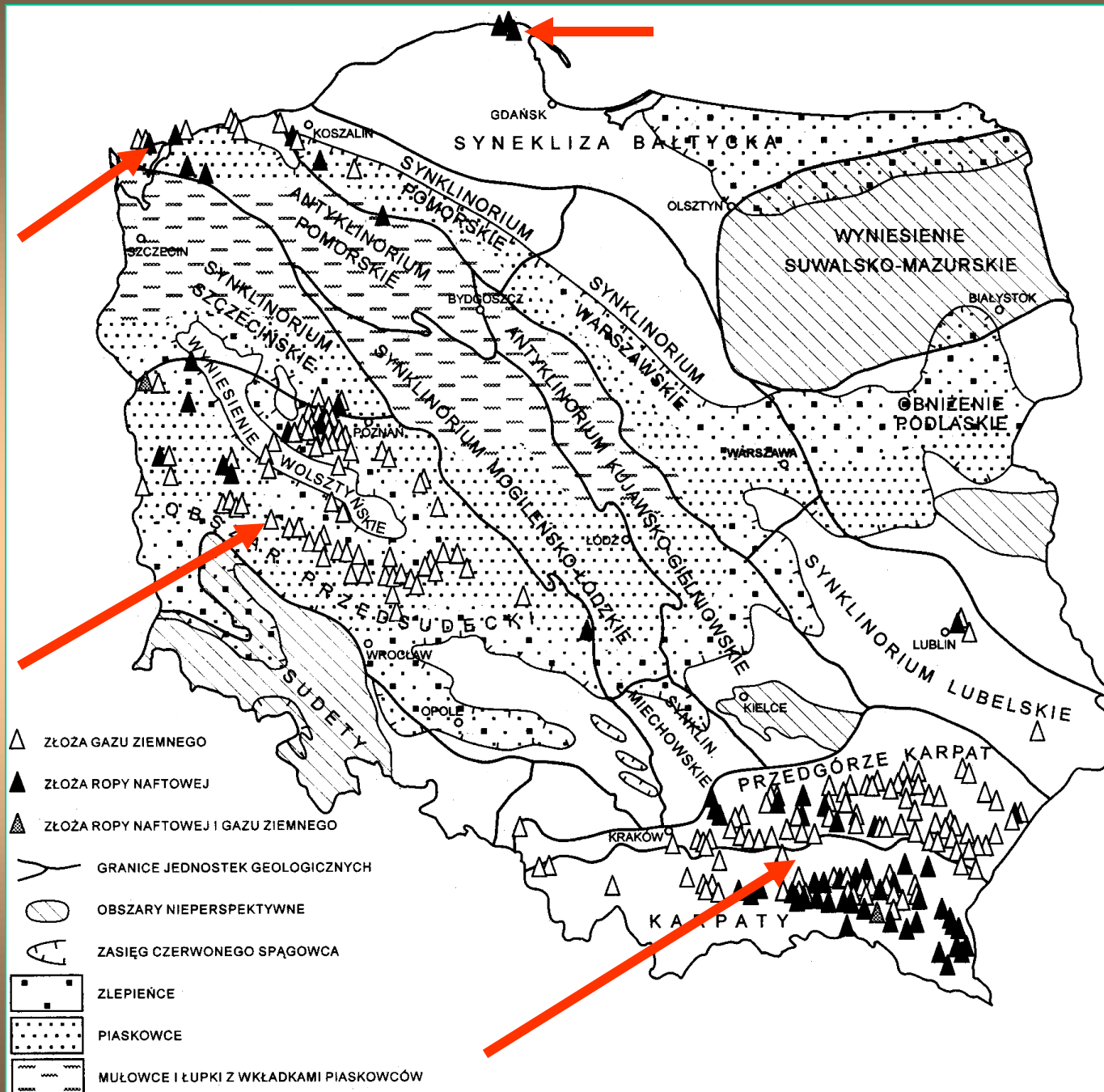
Paliwa ciekłe dzieli się na:

- **naturalne** (ropa naftowa i jej pochodne, oleje łupkowe, smoła łupkowa),
- **sztuczne** (alkohole, paliwa z upłynniania węgla, oleje roślinne).

Inne surowce do wytwarzania paliw ciekłych

Surowcem do wytwarzania paliw ciekłych są także:

- łupki olejowe
- łupki smołowe
- piaski olejowe



Ropa naftowa i gaz ziemny w Polsce

Ropa naftowa

Ropa naftowa jest jedynym naturalnym paliwem ciekłym.

Ponad połowa złóż ropy naftowej pochodzi z trzeciorzędu (sprzed 1–60 mln lat).

Ropa naftowa to mieszanina około 3000 węglowodorów.

Początki eksploatacji ropy naftowej łączą się z nazwiskiem Łukasiewicz (1853)

Ignacy Łukasiewicz (1822-1882)

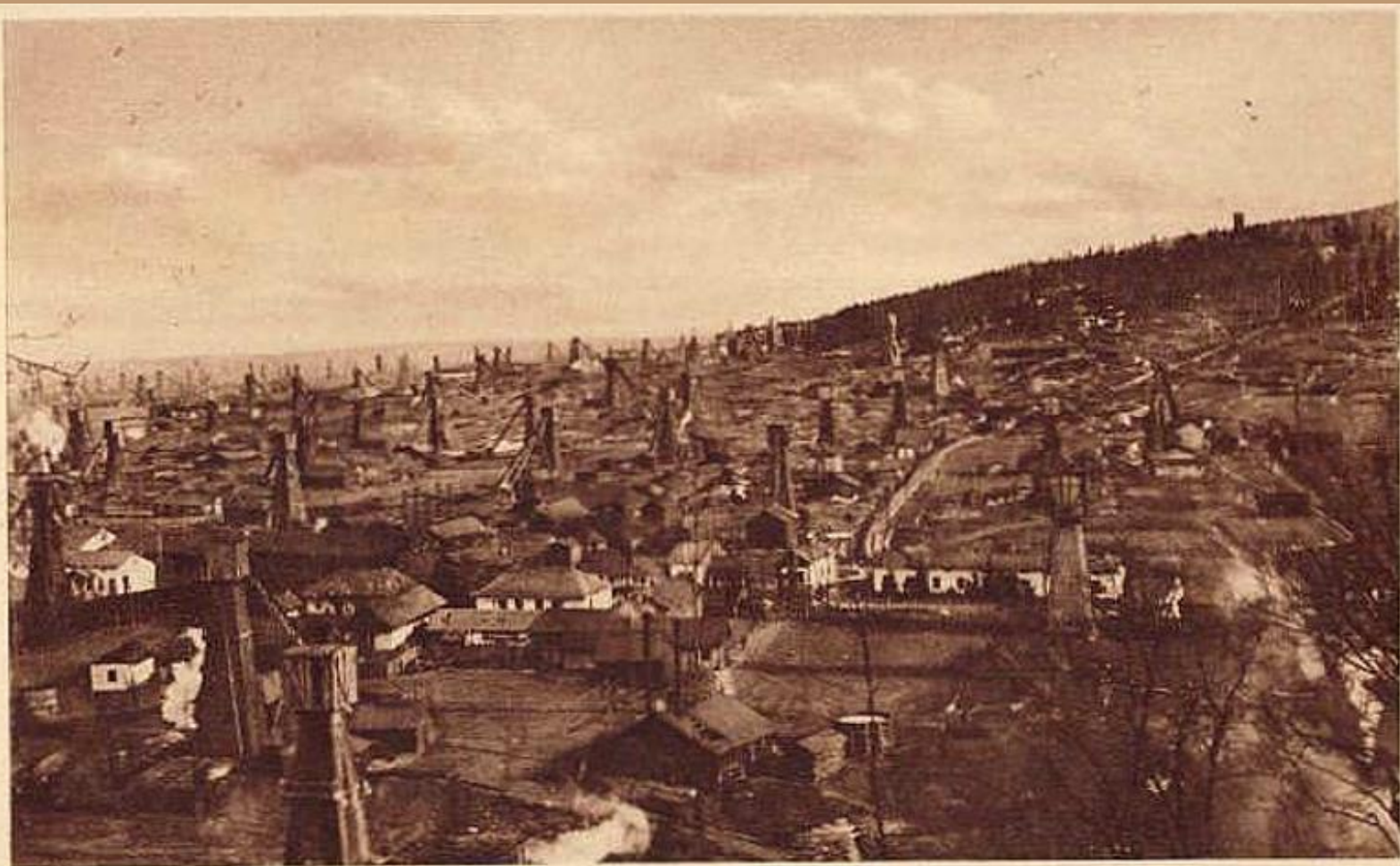


Aptekarz, twórca polskiego przemysłu naftowego, dokonał pierwszej destylacji ropy naftowej, wynalazł lampę naftową, uruchomił pierwszą na świecie kopalnię ropy naftowej, założył pierwszą w świecie rafinerię ropy naftowej.

Lampa naftowa Łukasiewicza



Pole naftowe w Borysławiu



Boryslaw Widok Ogólny.

Pochodzenie ropy naftowej

Mendelejew wysunął teorię nieograniczonego pochodzenia ropy z węglików metali ciężkich, z których składa się jądro Ziemi. Węglik te pod wpływem wody rozłożyły się na węglowodory, tworzące ropę. Mimo że teoria ta znalazła wielu zwolenników, nie tłumaczy ona jednak obecności w ropie związków azotowych ani związków optycznie czynnych.

Engler i Hoefer wyrazili pogląd, że ropa powstała z tłuszczu zwierząt żyjących w odległych epokach geologicznych.

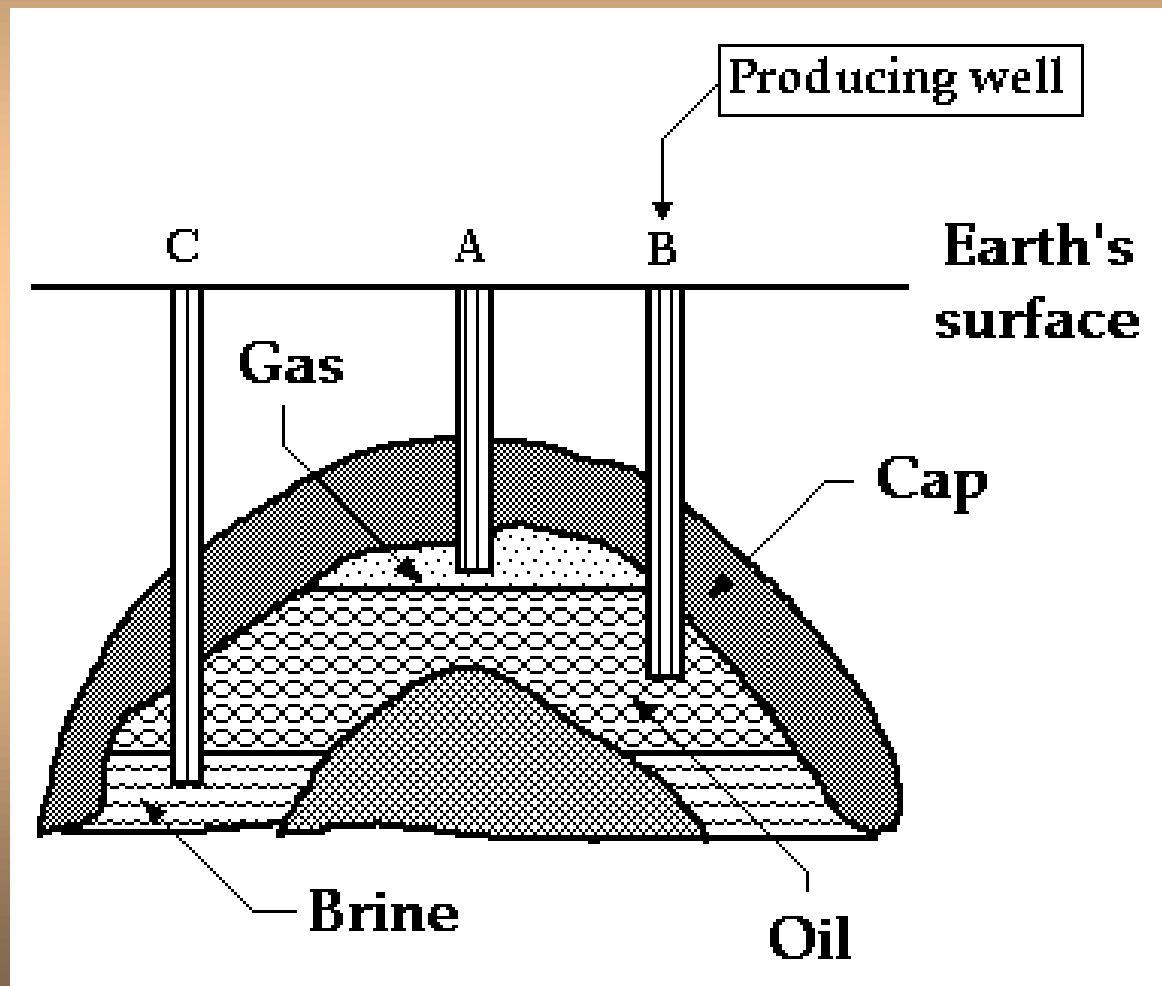
W roku 1877 polski uczony Bronisław Radziszewski wysunął przypuszczenie, że ropa naftowa mogła powstać z roślin.

Pochodzenie ropy naftowej

Za hipotezą Englera przemawia fakt, że przez destylację tranu rybiego pod wysokim ciśnieniem otrzymuje się produkt zbliżony do nafty.

Za hipotezą zaś Radziszewskiego - doświadczalnie stwierdzona fermentacja celulozy pod wpływem pewnych bakterii żyjących w mule jezior. Produktami tej fermentacji są metan i dwutlenek węgla. Drugim dowodem słuszności teorii Radziszewskiego jest stwierdzenie w ropie naftowej obecności śladów chlorofilu, barwnika roślin zielonych.

WYDOBYCIE ROPY NAFTOWEJ



Skład ropy naftowej

- frakcyjny (udział różnych frakcji różniących się temperaturą wrzenia),
- chemiczny (udział poszczególnych grup węglowodorów),
- elementarny (udział poszczególnych pierwiastków).

Frakcyjny skład ropy naftowej

Frakcje ropy naftowej po destylacji:

- lekka benzyna: 313–433 K,
- ciężka benzyna (ligroina): 433–473 K,
- nafta: 473–590 K,
- olej napędowy: 590–633 K,
- lekki destylat próżniowy: 633–813 K,
- ciężki destylat próżniowy: powyżej 813 K.

Skład chemiczny ropy naftowej

- węglowodory parafinowe są to wę-ry nasycone (C_nH_{2n+2}) występujące we wszystkich frakcjach ropy naftowej,
- węglowodory naftenowe są to nasycone węglowodory cykliczne (C_nH_{2n}) o pierścieniowym układzie atomów węgla i wodoru, występują w dużych ilościach w olejach ciężkich,
- węglowodory aromatyczne – z tej grupy węglowodorów w ropie występują głównie benzen, naftalen, fenantren i antracen oraz ich homologi,
- węglowodory olefinowe występują w niewielkich ilościach w ropie naftowej, spotykane są raczej w produktach przeróbki ropy, są to pentan, oktan itd.,
- związki heteroorganiczne - siarki (merkaptany, siarczki dwusiarczki i inne), azotu (głównie pirydyna i jej pochodne oraz aminy), tlenu (kwasy karboksylowe i ich estry, fenole, alkohole, ketony), a ponadto aminokwasy, tiazole i inne.

Skład elementarny ropy naftowej

Jest pięć podstawowych podstawowych pierwiastków w ropie naftowej

Pierwiastek	Udział, % wag.	Pierwiastek	Udział, % wag.
Węgiel	83–87	Azot	0,01–1,2
Wodór	12–14	Tlen	0,05–4
Siarka	0,01–8		

Inne pierwiastki w ropie, jak wanad, nikiel, żelazo, mangan, kobalt, fosfor, oraz mikroelementy występują w stężeniu rzędu wartości 10^{-3} – $10^{-5}\%$.

Klasyfikacja ropy naftowej

Nie ma jednolitej klasyfikacji gatunków ropy naftowej.

Najprostsze systemy klasyfikacyjne opierają się na łatwo mierzalnych właściwościach ropy:

- gęstość,
- zawartość siarki,
- zawartość substancji żywiczno-asfaltenowych,
- zawartość parafiny oraz frakcji „lekkich”

Przykłady systemów klasyfikacji ropy naftowej – ze względu na zawartość siarki

➤niskosiarkową	$S < 0,5\%$
➤siarkową	$S = 0,5\text{--}2\%$
➤wysokosiarkową	$S > 2\%$

Przykłady systemów klasyfikacji ropy naftowej – ze względu na gęstość ropy

- lekka ($\rho < 0,87 \text{ kg/m}^3$),
- średna ($\rho = 0,87\text{--}0,91 \text{ kg/m}^3$)
- ciężka ($\rho > 0,91 \text{ kg/m}^3$)

Przykłady systemów klasyfikacji ropy naftowej – ze względu na zawartość parafin

- niskoparafinowa (zaw. parafiny < 5%)
- parafinowa (zaw. parafiny 5–10 %)
- wysokoparafinowa (zaw. parafiny > 10%)

Klasyfikacja ropy naftowej wg. Sachanena

Klasa ropy	Skład ropy naftowej
Parafinowa	Zawartość węglowodorów parafinowych ponad 75%
Naftenowa	Zawartość węglowodorów naftenowych ponad 70%
Aromatyczna	Zawartość węglowodorów aromatycznych ponad 50%
Asfaltowa	Zawartość żywic i asfaltów ponad 60%
Parafinowo-naftenowa	Zawartość węglowodorów parafinowych 60–70% i węglowodorów naftenowych ponad 20%
Parafinowo-naftenowo-aromatyczna	Zawartość węglowodorów parafinowych, naftenowych i aromatycznych w przybliżeniu jednakowe
Naftenowo-aromatyczna	Zawartość węglowodorów naftenowych lub aromatycznych ponad 35%
Naftenowo-aromatyczno-asfaltowa	Zawartość węglowodorów naftenowych, aromatycznych lub związków żywiczno-asfaltowych ponad 25%
Aromatyczno-asfaltowa	Zawartość węglowodorów aromatycznych lub związków żywiczno-asfaltowych ponad 35%

Produkty naftowe

- gaz płynny,
- paliwa silnikowe (benzyny, oleje napędowe, paliwa odrzutowe, nafty),
- oleje opałowe,
- stałe węglowodory naftowe (parafiny, cerezyny, wazeliny),
- asfalty drogowe i przemysłowe,
- surowce węglowodorowe do syntez organicznych.

Procesy przeróbki ropy naftowej

Destylacja

Kraking katalityczny

Reforming katalityczny.

Hydrokraking

Piroliza

Hydrorafinacja

Paliwa ciekłe z ropy naftowej

Nazwa		Wartość opałowa kJ/kg	Zastosowanie
Benzyny	lotnicza	42 900–46 500	do tłokowych silników spalinowych z zapłonem iskrowym w lotnictwie
	samochodowa	42 900–46 500	do tłokowych silników spalinowych z zapłonem iskrowym w motoryzacji oraz w innych maszynach i urządzeniach
	traktorowa	43 500–45 250	do tłokowych silników spalinowych z zapłonem iskrowym w traktorach i innych maszynach rolniczych
Nafty	lotnicza	42 400–45 700	do turbinowych silników spalinowych w lotnictwie
Oleje	napędowe	41 800–42 750	do tłokowych silników z zapłonem samoczynnym w motoryzacji oraz w energetycznych turbinach gazowych
	opałowe	39 400–39 800	do palników olejowych w urządzeniach grzewczych, energetycznych i przemysłowych

Paliwa motorowe

Benzyna

Benzyny to podstawowe paliwo motorowe do silników ZI składające się z lotnych frakcji ropy naftowej o temperaturze wrzenia w zakresie 30-200 °C.

Najważniejsze składniki benzyn to: węglowodory alifatyczne (łańcuchowe), cykloalkany i węglowodory aromatyczne (np. benzen).

Ważniejsze właściwości: zdolność do tworzenia mieszanek palnych, skłonność do tworzenia osadów żywicznych, charakterystyka stukowa (liczba oktanowa LO).

Przykłady benzyn samochodowych: LO 95, LO 98

Oleje napędowe

Oleje napędowe (Diesla) zawiera cięższe frakcje węglowodorów niż nafty (destylacja wieżowo-rurowa i destrukcyjna pozostałości ropnych).

Składa się głównie z węglowodorów parafinowych, naftenowych i aromatycznych o własnościach:

- ciężar molowy oleju napędowego wynosi: 178,6
- średni skład: $C_{12,9}H_{23,9}$

Ważniejsze właściwości: lepkość (rozpylanie), odporność na samozapłon (liczba cetanowa), temperatura krzepnięcia, zawartość siarki.

Zastosowania: silniki tłokowe z zapłonem samoczynnym, turbiny gazowe.

Nafty lotnicze

Nafty to paliwo do silników lotniczych odrzutowych i turbośmigłowych, otrzymywane przez destylację wybranych gatunków rop o:

- ciężar molowy nafty wynosi: 167,5
- średni skład: $C_{12}H_{23,5}$

Ważniejsze właściwości: skład frakcyjny, lepkość paliwa, udział wody i zanieczyszczeń, temperatura krzepnięcia.

Przykłady naft lotniczych: JP4, JP5, Jet A1, AVTUR

Oleje opałowe

Oleje opałowe

Oleje opałowe to pozostałość po destylacji ropy naftowej lub mieszaniny ropy z frakcjami olejowymi lub frakcje olejowe otrzymywane przez destylację ropy naftowej.

Ciężkie oleje opałowe

Ciężkie oleje opałowe to pozostałość po destylacji ropy naftowej:

Mazut: pozostałość po atmosferycznej destylacji r.n.

- **Gudron:** pozostałość po próżniowej destylacji r.n.

Oleje opałowe wg. PN-C-96024:2011

W zależności od składu rozróżnia się dwa rodzaje olejów opałowych: lekki (L) i ciężki. W zależności od zawartości siarki olej opałowy lekki dzieli się na dwa gatunki oznaczone: L-1 i L-0.

Przykłady oznaczeń:

OLEJ OPAŁOWY LEKKI PN-C-96024-L-1

OLEJ OPAŁOWY CIĘŻKI PN-C-96024

Właściwość	Jednostka	Zakres		Metody badań
		minimum	maksimum	
Gęstość w temperaturze 15 °C	kg/m ³	–	860	PN-EN ISO 3675 PN-EN ISO 12185
Wartość opałowa	MJ/kg	42,6	–	PN-C-04062
Temperatura zapłonu	°C	56	–	PN-EN ISO 2719
Lepkość kinematyczna w temperaturze 20 °C	mm ² /s	–	6,00	PN-EN ISO 3104
Skład frakcyjny: do temperatury 250 °C destyluje (wyrażono ułamkiem objętościowym)	%	–	< 65	PN-EN ISO 3405
do temperatury 350 °C destyluje (wyrażono ułamkiem objętościowym)	%	85	–	
Temperatura płynięcia	°C	–	–20	PN-ISO 3016
Pozostałość po koksovaniu wyrażona ułamkiem masowym (z 10 % pozostałości destylacyjnej wyrażonej ułamkiem objętościowym)	%	–	0,3	PN-EN ISO 10370
Zawartość siarki	dla gatunku L-1 (wyrażona ułamkiem masowym)	%	–	0,10 PN-EN ISO 8754 PN-EN ISO 14596 ASTM D 2622 ASTM D 7039
	dla gatunku L-0	mg/kg	–	50 PN-EN ISO 20884 PN-EN ISO 20846 ASTM D 2622 ASTM D 7039
Zawartość wody	mg/kg	–	200	PN-EN ISO 12937
Zawartość zanieczyszczeń stałych	mg/kg	–	24	PN-EN 12662
Pozostałość po spopieleniu (wyrażona ułamkiem masowym)	%	–	0,01	PN-EN ISO 6245
Odporność na utlenianie	g/m ³	–	25	PN-ISO 12205
Smarność, skorygowana średnicą śladu zużycia (WS 1,4) w temperaturze 60 °C *	µm	–	460	PN-EN ISO 12156-1
* Smarność należy oznaczać dla oleju opałowego o zawartości siarki poniżej 0,05 %.				

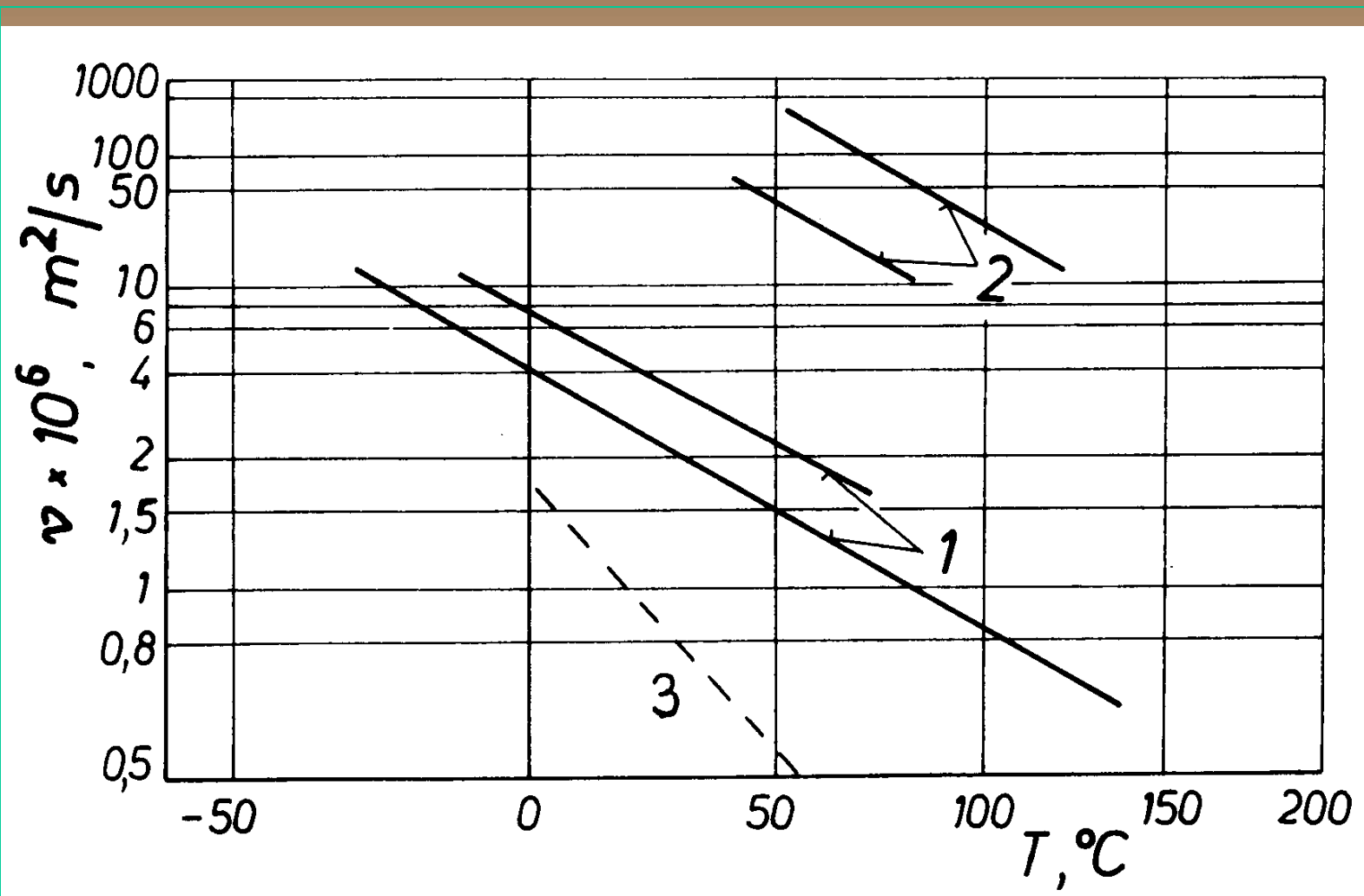
Olej opałowy lekki

Olej opałowy ciężki

Właściwość	Jednostka	Zakres		Metody badań
		minimum	maksimum	
Gęstość w temperaturze 15 °C	kg/m ³	–	– *	PN-EN ISO 3838 PN-EN ISO 12185
Wartość opałowa	MJ/kg	39,7	–	PN-C-04062
Temperatura zapłonu	°C	62	–	PN-EN ISO 2719
Lepkość kinematyczna w temperaturze 100 °C	mm ² /s	–	55	PN-EN ISO 3104
Temperatura płynięcia	°C	–	40	PN-ISO 3016
Zawartość siarki wyrażona ułamkiem masowym	%	–	1,0	PN-EN ISO 8754 PN-EN ISO 14596 ASTM D 2622 ASTM D 7039
Zawartość zanieczyszczeń wyrażona ułamkiem masowym	%	–	0,5	PN-EN ISO 3735
Zawartość wody wyrażona ułamkiem objętościowym	%	–	1,0	PN-ISO 3733 PN-EN ISO 9029
Pozostałość po spopieleniu wyrażona ułamkiem masowym	%	–	0,20	PN-EN ISO 6245
Zawartość wanadu	mg/kg	–	150	PN-C-04029 PN-EN 13131 PN-EN ISO 14597

* Nie normalizuje się, wartość podawać w protokole badań.

Wpływ temperatury na lepkość oleju



1 – olej napędowego, 2 – olej opałowego, 3 – woda

Ciężkie oleje opałowe

Ciężkie oleje opałowe dla zachowania płynnej postaci przechowywane są w zbiornikach podgrzewane do temperatury 55 °C.

Ze względu na ich dużą lepkość wymagane jest do ich transportu i rozpylania **podgrzania** do temperatury w zakresie

65–90 °C.

Jednostki lepkości kinematycznej

Podstawowa:

$$\mathbf{m^2/s}$$

Pochodna:

$$\mathbf{cSt\ mm^2/s}$$

$$\mathbf{1\ cSt = 10^{-6}\ m^2/s}$$

Przykład parametrów mazutu przy zamówieniu w elektrowni

- **wartość opałowa: 39380 kJ/kg,**
- **minimalna temperatura zapłonu: 438 K (165 °C),**
- **maksymalna temperatura krzepnięcia: 303 K (30 °C),**
- **lepkość w temperaturze 353 K (30 °C): 110 cSt,**
- **maksymalna temperatura podgrzania oleju: 363–398 K (90–125 °C),**
- **maksymalna zawartość siarki: 3%,**
- **maksymalna pozostałość po spalaniu: 0,3%,**
- **maksymalna zawartość wody: 1,5%,**
- **maksymalna zawartość ciał stałych: 0,5%.**

Kocioł
OP 650

Lekkie oleje opałowe

Lekki olej opałowy EL

Wymagania	Wartości
Wartość opałowa, nie mniej niż	42,0 MJ/kg
Gęstość w temperaturze 15 °C, nie więcej niż	0,860 kg/l
Punkt zapłonu w kolbie zamkniętej, nie mniej niż	55 °C
Lepkość kinetyczna w temperaturze 20 °C, nie więcej niż	6,0 cSt
Temperatura krzepnięcia, nie więcej niż	−6 °C
Zawartość wody, w % mas., nie więcej niż	0,05
Pozostałość po spopieleniu, w % mas., nie więcej niż	0,01
Zawartość siarki, w % mas., nie więcej niż	0,20
Pozostałość koksu wg Conradsona, w % mas., nie więcej niż	0,1
Zawartość wytrąceń, w % mas., nie więcej niż	0,05

Sztuczne paliwa ciekłe

Olej opałowy ze smoły

Oleje opałowe otrzymuje się z:

- surowej smoły koksowniczej,
- gazowniczej, generatorowej
- wylewnej z węgla kamiennego.

Smola koksownicza powstaje w procesie koksowania węgla w bateriach koksowniczych w temperaturze do 1000 °C, uzyskuje się ją przez oczyszczanie gazu koksowniczego.

Olej opałowy uzyskuje się jako jedną z frakcji destylacji smoły, tworzą go głównie węglowodory aromatyczne.

Smóła w gazie surowym

OLGA TAR REMOVAL (1) *the tar problem*



- fouling
- waste water problem
- catalyst deactivation

Charakterystyka smoły

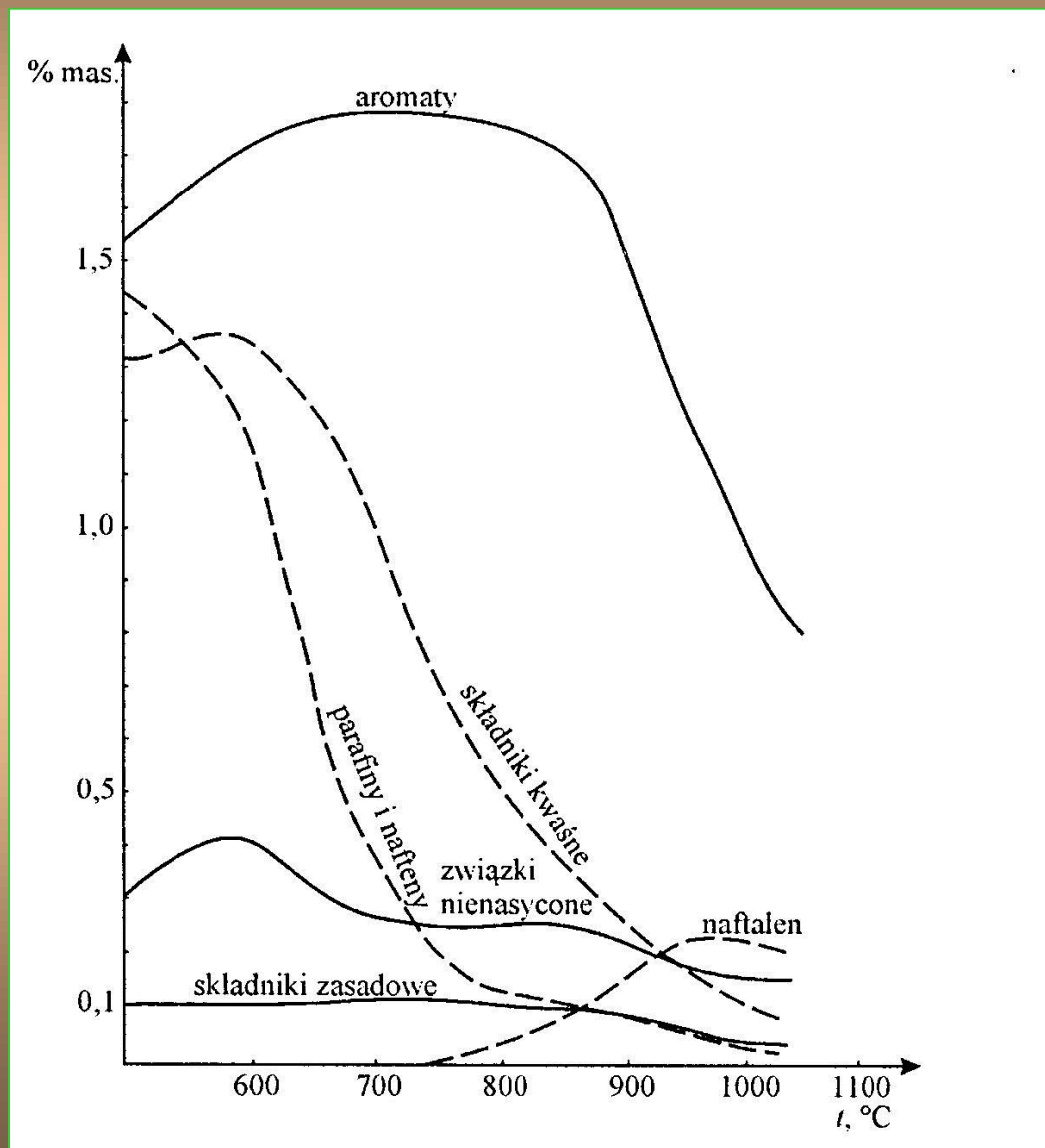
Definicja:

Smołą nazywa się ciekłe i półstałe produkty termicznego rozkładu naturalnych substancji organicznych. Składa się z tysięcy związków chemicznych.

Produkty otrzymywane ze smoły drogą destylacji:

- związki aromatyczne: benzen, toluen, ksyleny, fenol, naftalen, antracen, karbazol,
- oleje,
- paki.

Produkty rozkładu termicznego smoły



Właściwości oleju ze smoły

	Wymagania	Gatunki	
		I	II
	Gęstość, kg/m ³	0,96–1,09	0,96–1,12
	Zawartość wody (%), mniej niż	1	1
	Zawartość popiołu (%), mniej niż	0,05	0,5
	Temperatura zapłonu (wg Markussa) (°C), nie niższa niż	70	65
	Wartość opałowa (kJ/kg), nie niższa niż	35 600 (ok. 8500, kcal/kg)	33 500 (ok. 8000, kcal/kg)

ALKOHOLE

Wytwarzanie alkoholi

Alkohole: metylowy i etylowy mogą być silnikowymi paliwami zastępczymi w stosunku do węglowodorów (benzyn).

Wytwarzanie alkoholi:

Metanol: można produkować na skalę przemysłową z takich surowców jak: gaz ziemny, węgiel, drewno i odpady.

Etanol: jest wytwarzany z biomasy przez fermentację i destylację.

Właściwości alkoholi

Właściwości	Metanol	Etanol
Chemiczna formuła	CH_3OH	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
Wartość opałowa, kJ/kg	19 000	27 000
Zapotrzebowanie powietrza do spalania, kg/kg	6,45	9,01
Lepkość w temp. 293 K, cSt	0,75	1,51
Liczba oktanowa	96	94

OLEJE ROŚLINNE

Rodzaje olejów roślinnych

- Rzepakowy
- Słonecznikowy
- Palmowy
- Sojowy

Estry kwasów tłuszczowych

Estryfikacja olejów roślinnych

Estryfikacja jest procesem oddziaływania na olej roślinny alkoholu metylowego/etylowego w obecności katalizatora.

W wyniku otrzymuje się estry metylowe kwasów tłuszczowych (EMKT, lub FAME z ang. *Fatty Acid Methyl Ester*) o właściwościach zbliżonych do właściwości olejów napędowych.

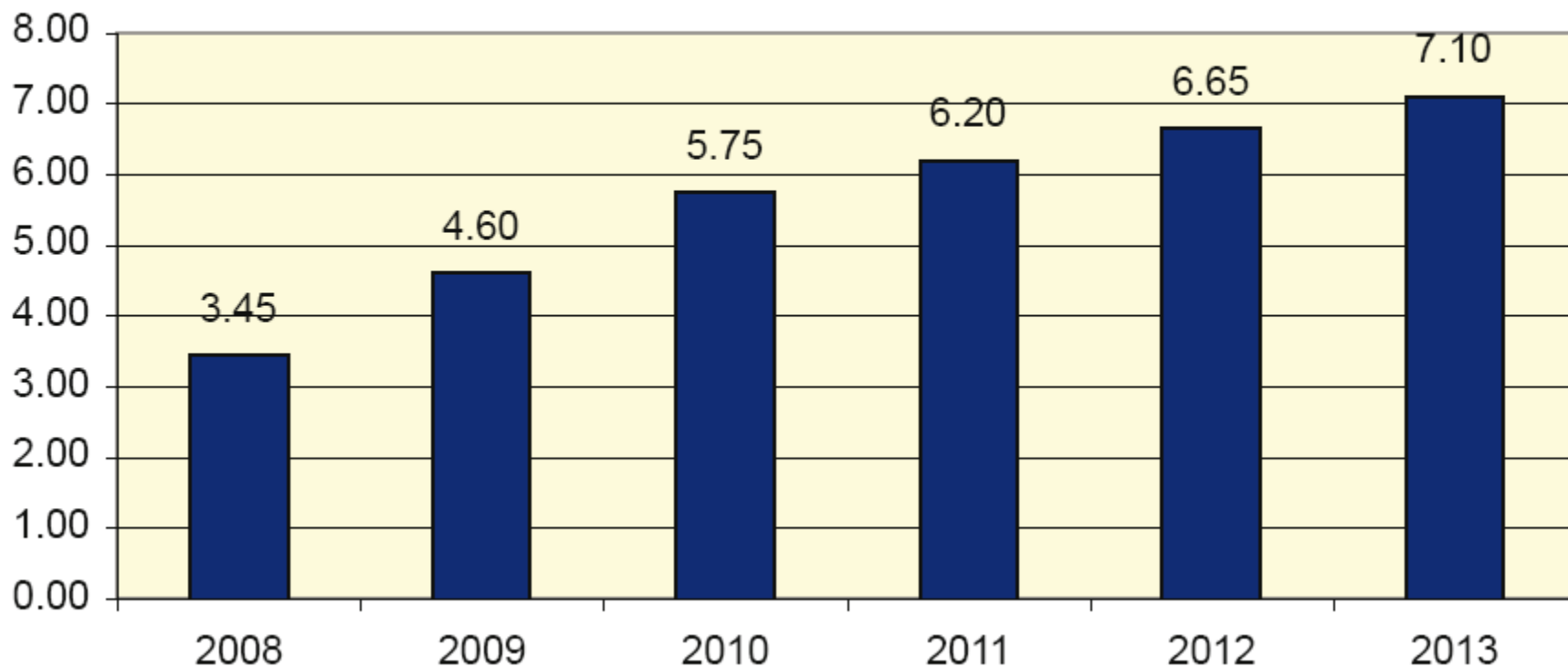
Wymagania właściwości EMKT, jako biopaliwa silnikowego, określa norma PN-EN 14214:2004.

Porównanie oleju napędowego ON, rzepakowego OR i estru metylowego EMKT

Właściwość	Rodzaj paliwa		
	ON [30]	OR	EMKT [31]
Gęstość w 15 °C, g/cm ³	0,820÷0,845	0,914	0,860÷0,900
Lepkość w 40 °C, mm ² /s	2,0÷4,5	34,6	3,5÷5,0
Liczba cetanowa (LC)	51,0	49	51
Temperatura zapłonu, °C	≥ 55	200	≥ 120
Zaniecz. stałe, mg/kg	≤ 24		≤ 24
Zawart. siarki, mg/kg	50,0		≤ 10,0
¹ Wartość opał., MJ/kg	≈ 42	37,7	36,7

UDZIAŁ BIOPALIW PŁYNNYCH W PALIWACH MOTOROWYCH W POLSCE

Fig. 6. National Biofuel Goal Indicator [% share of bio-components in fuels by calorific value]



Najważniejsze parametry paliw ciekłych

1. Skład paliwa.
2. Ciepło spalania Q_s i
wartość opałowa Q_i (MJ/kg).
3. Gęstość ρ (kg/m³).
4. Lepkość ν (m²/s, cSt).
5. Temperatura zapłonu, K.
6. Temperatura krzepnięcia, K.
7. Ciepło parowania (J/kg).
8. Zawartość popiołu.
9. Zawartość siarki.
10. Liczba oktanowa LO.
11. Liczba cetanowa LC.

Liczba cetanowa

Liczba cetanowa LC jest miarą zdolności do samozapłonu paliwa do tłokowych silników z zapłonem samoczynnym

Określa się ją przez porównanie LC danego paliwa z LC wzorcowego paliwa, którym jest mieszanina cetanu i metylonaftalenu. Cetan ma $LC = 100$, a α -metylonaftalen ma $LC = 0$. Udział objętościowy cetanu w mieszaninie jest równy jej LC.

KALORYCZNOŚĆ WYBRANYCH PALIW CIEKŁYCH

TYP PALIWA	NAZWA	WARTOŚĆ OPAŁOWA MJ/kg	CIEPŁO SPALANIA MJ/kg
CIEKŁE	Alkohol etylowy	26,8	29,7
	Benzyna	42,0	45,2
	Olej napędowy	41,8	44,7
	Olej opałowy	42,1	44,8
	Lekki		

Zużycie oraz zasoby ropy naftowej

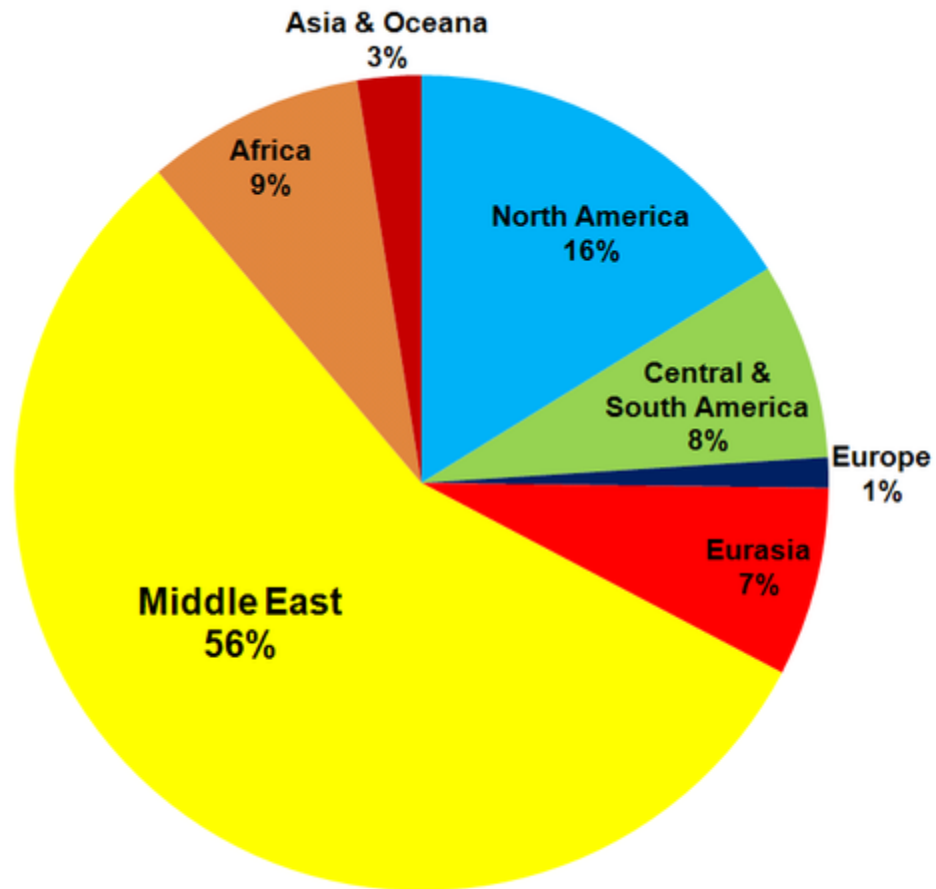
ŚWIAT

Światowe rezerwy ropy naftowej ocenia się na: 137 mld Mg

Światowe zasoby ropy naftowej ocenia się na: 370 mld Mg.

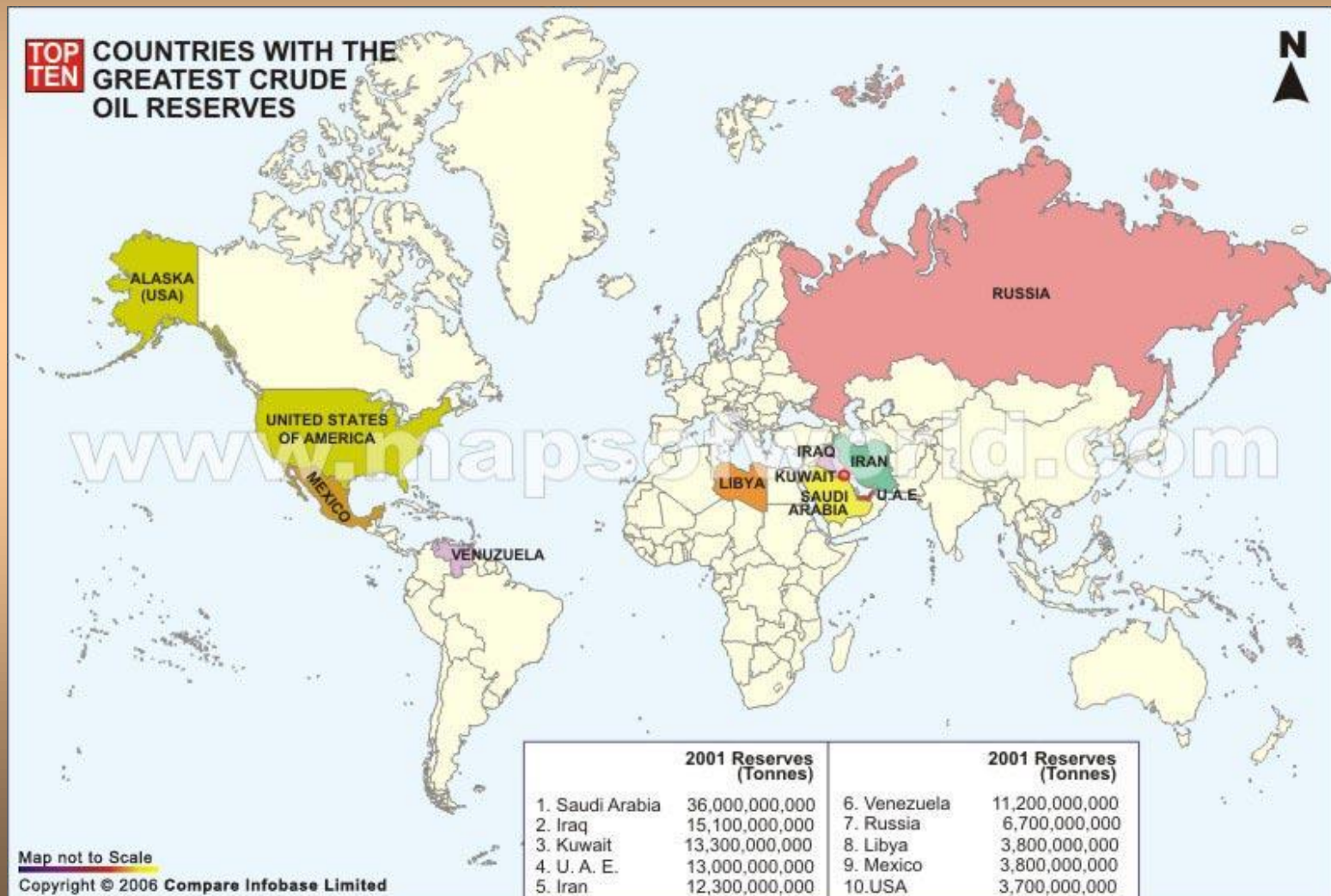
Przy obecnym poziomie światowego wydobycia naftowej
wystarczy jej na: **44 lata.**

ŚWIATOWE REZERWY ROPY NAFTOWEJ

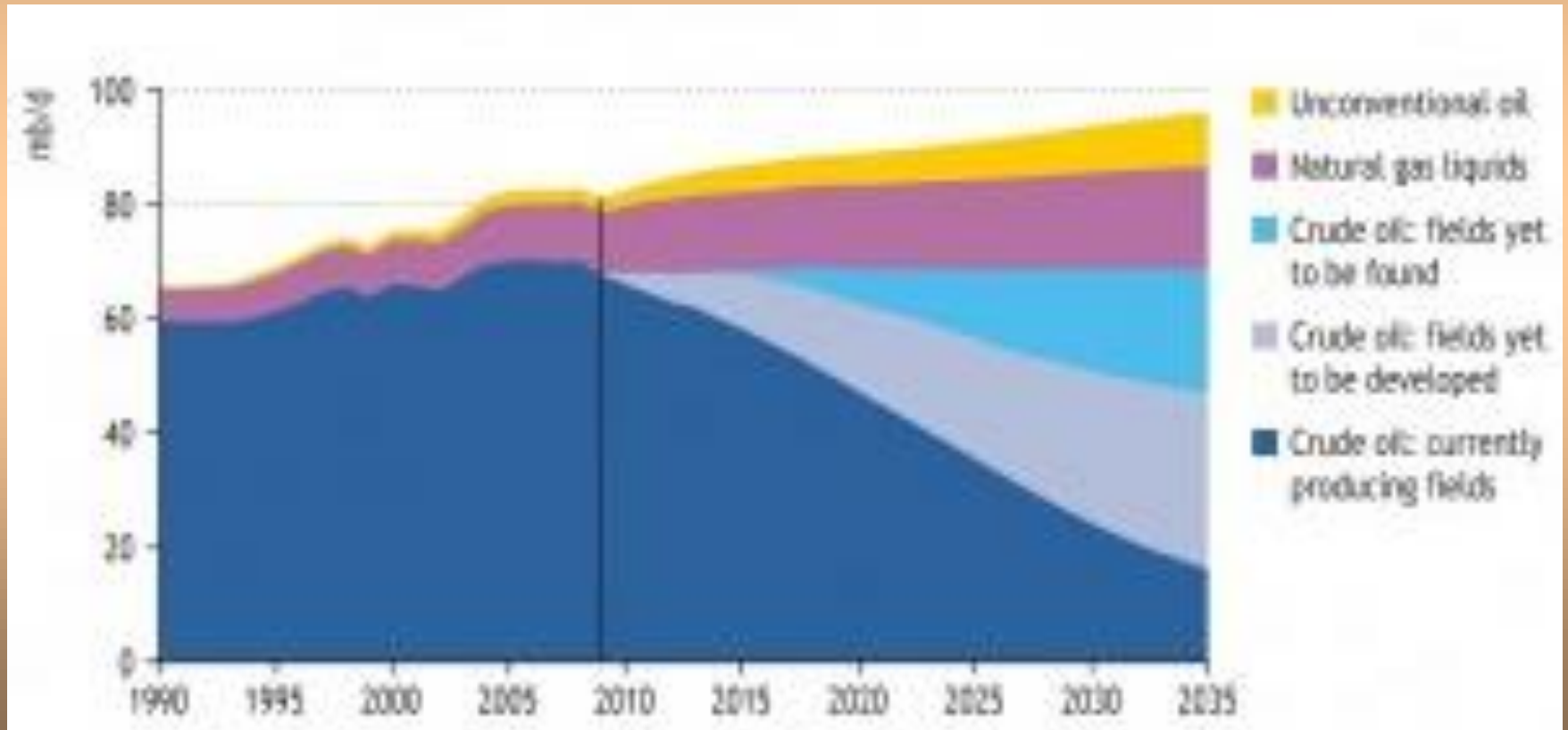


Data source: US Energy Information Administration from Oil and Gas Journal (2007)
Oil includes crude oil and condensate

TOP TEN



WORLD OIL PRODUCTION



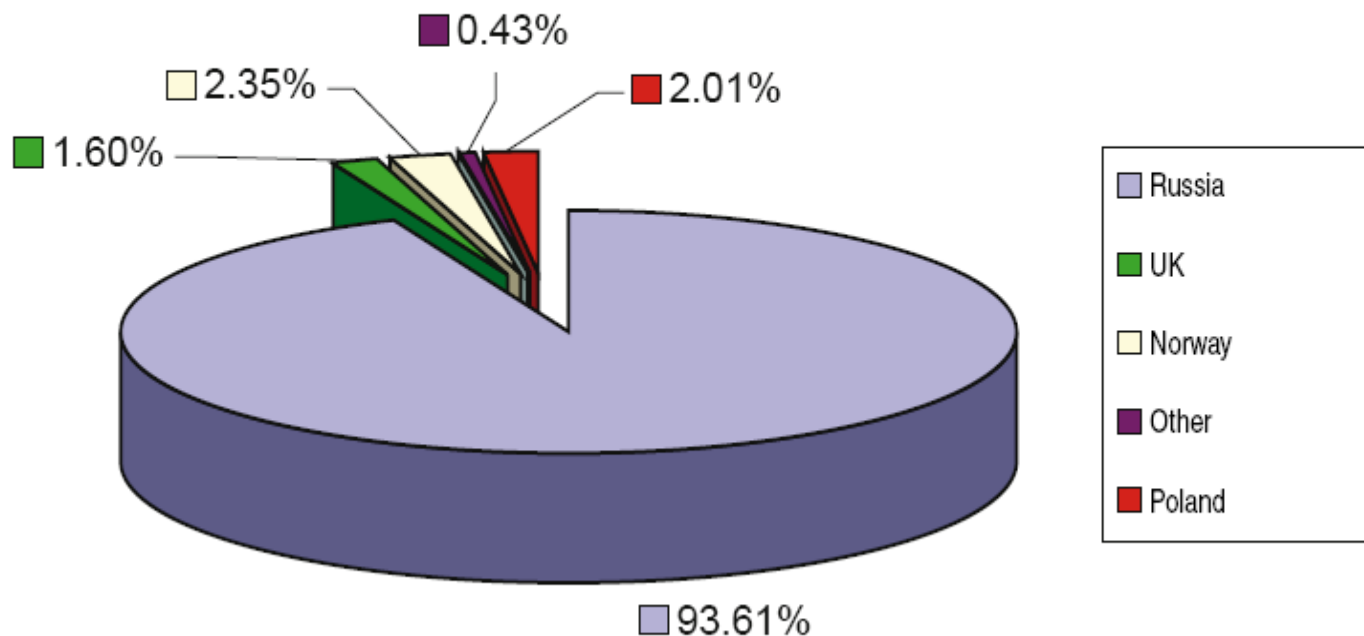
Zużycie oraz zasoby ropy naftowej

POLSKA

Zasoby ropy naftowej ocenia się na:	12 mln Mg.
Roczne wydobycie ropy naftowej:	728 tys. Mg.
Import ropy naftowej:	18 mln Mg.
Import benzyn silnikowych:	0,627 mln Mg.
Import oleju napędowego:	968 tys. Mg.

IMPORT ROPY NAFTOWEJ DO POLSKI

Fig. 2. Share in oil deliveries to domestic refineries.

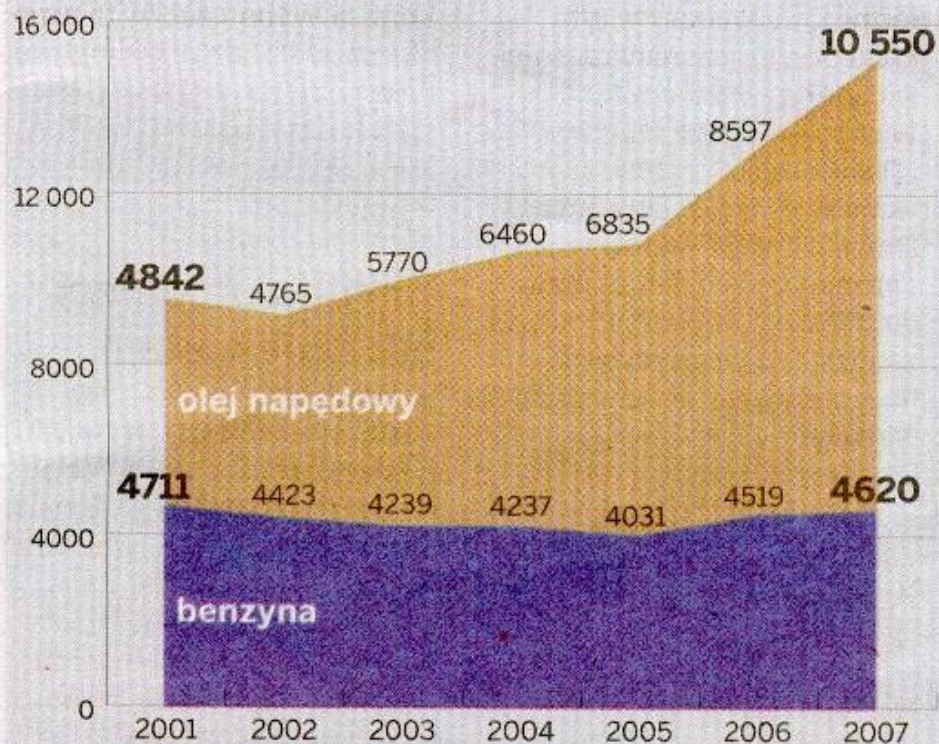


Source: POPiHN own data

Zużycie paliw motorowych w Polsce

Zużycie oleju napędowego i benzyny w Polsce

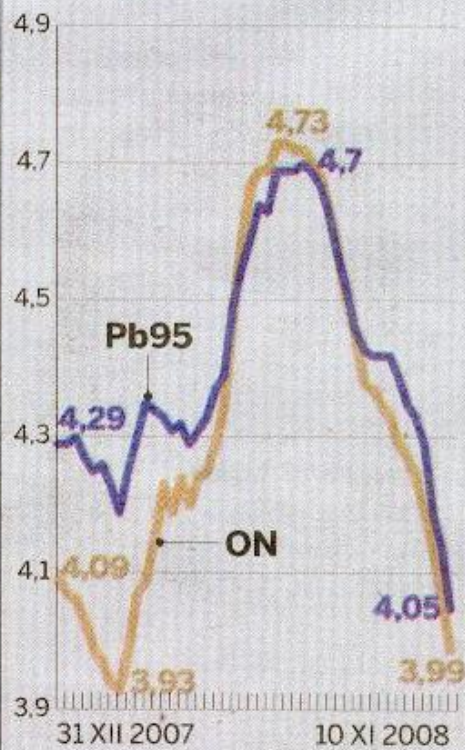
w tys. ton



ŹRÓDŁO: E-PETROL, SAMAR, ACEA

Ceny paliw w Polsce

w zł za litr



Auta z silnikiem Diesla

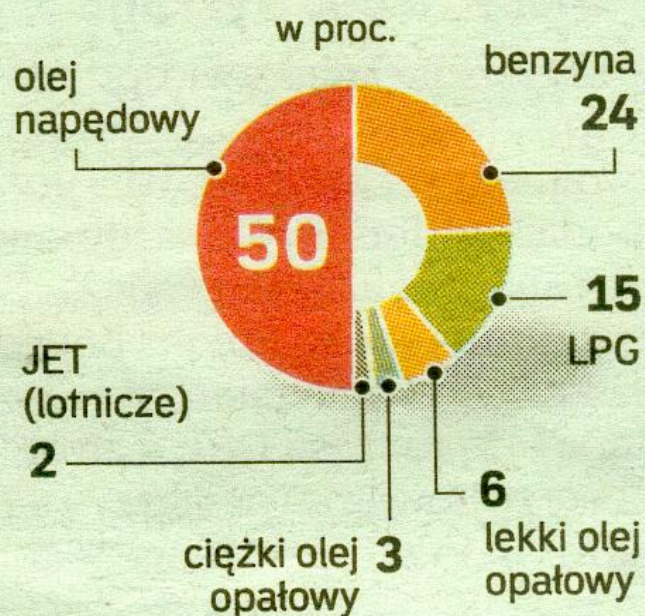
w proc. nowych samochodów osobowych



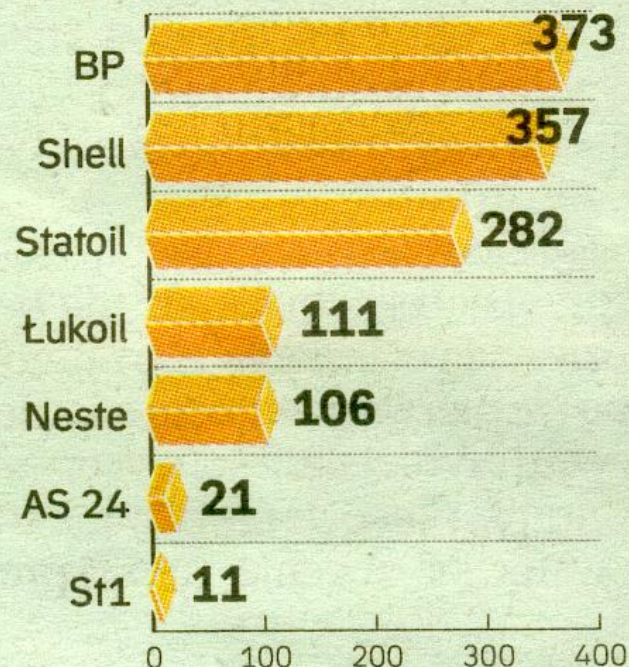
Struktura zużycia paliw ciekłych w Polsce

→ SYTUACJA NA RYNKU

■ Struktura zużycia paliw w I półr. 2009



■ Stacje koncernów zagranicznych



źródło: Polska Organizacja Przemysłu i Handlu Naftowego