



MINISTERSTWO EDUKACJI  
NARODOWEJ



**Honorata Życka**

## **Komponowanie wysokooktanowych benzyn bezołowiowych 311[31].Z4.10**

**Poradnik dla ucznia**

**Wydawca**

**Instytut Technologii Eksploatacji – Państwowy Instytut Badawczy  
Radom 2006**

Recenzenci:

mgr Urszula Ciosk-Rawluk

mgr Zbigniew Piotr Rawluk

Opracowanie redakcyjne:

mgr inż. Małgorzata Urbanowicz

Konsultacja:

dr inż. Bożena Zając

Poradnik stanowi obudowę dydaktyczną programu jednostki modułowej 311[31].Z4.10 „Komponowanie wysokooktanowych benzyn bezołowiowych” zawartej w modułowym programie nauczania dla zawodu technik technologii chemicznej.

Wydawca

Instytut Technologii Eksploatacji – Państwowy Instytut Badawczy, Radom 2006

# SPIS TREŚCI

<b>1. Wprowadzenie</b>	3
<b>2. Wymagania wstępne</b>	5
<b>3. Cele kształcenia</b>	6
<b>4. Materiał nauczania</b>	7
<b>4.1. Charakterystyka benzyn</b>	7
4.1.1. Materiał nauczania	7
4.1.2. Pytania sprawdzające	13
4.1.3. Ćwiczenia	14
4.1.4. Sprawdzian postępów	15
<b>4.2. Komponowanie benzyn</b>	16
4.2.1. Materiał nauczania	16
4.2.2. Pytania sprawdzające	26
4.2.3. Ćwiczenia	26
4.2.4. Sprawdzian postępów	29
<b>4.3. Wpływ benzyn i komponentów na środowisko</b>	30
4.3.1. Materiał nauczania	30
4.3.2. Pytania sprawdzające	32
4.3.3. Ćwiczenia	33
4.3.4. Sprawdzian postępów	33
<b>5. Sprawdzian osiągnięć</b>	34
<b>6. Literatura</b>	40

# 1. WPROWADZENIE

Poradnik będzie Ci pomocny w przyswajaniu wiedzy o komponowaniu wysokooktanowych benzyn bezołowiowych.

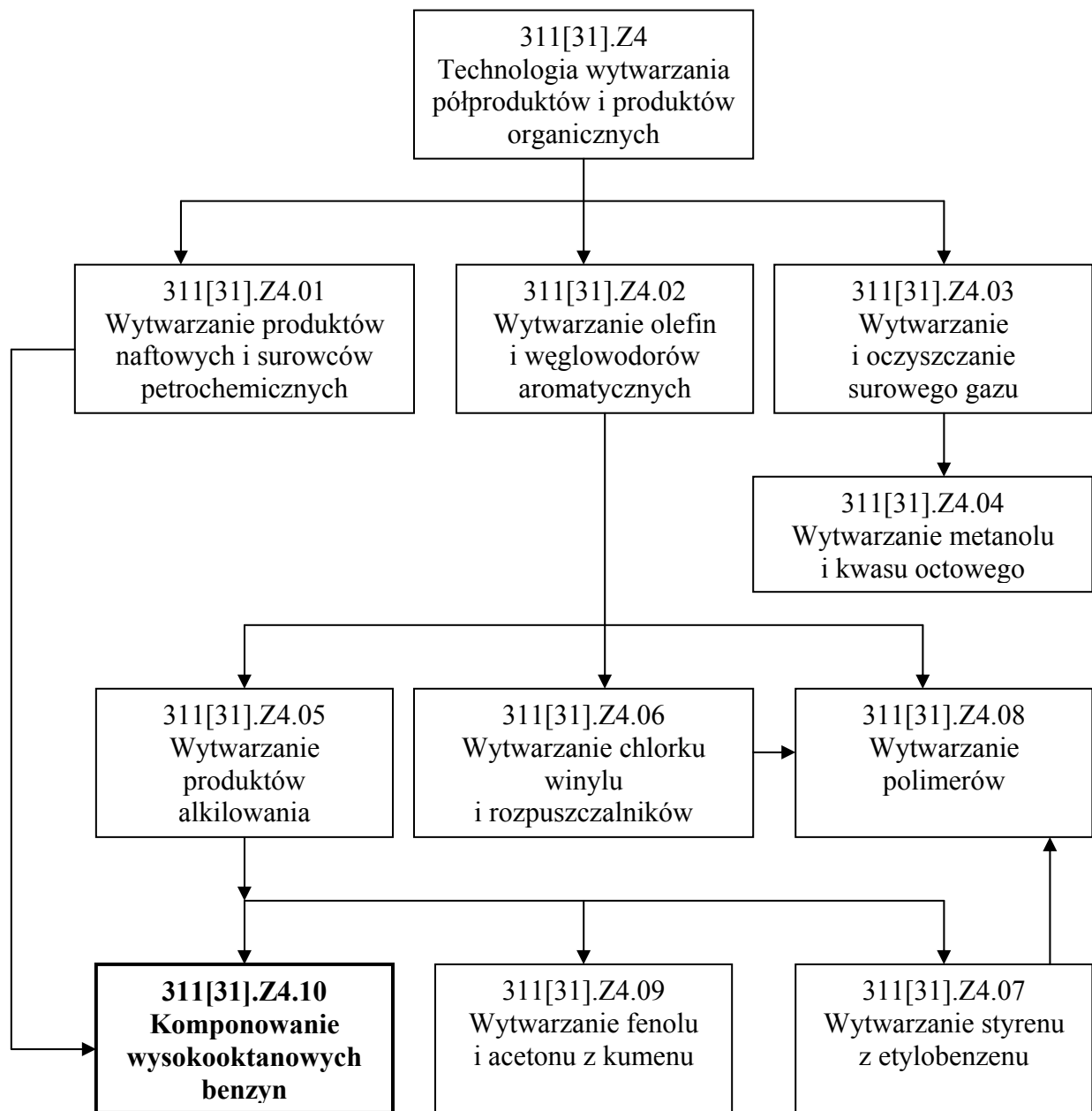
W poradniku zamieszczono:

- wymagania wstępne, czyli wykaz niezbędnych umiejętności i wiedzy, które powinieneś mieć opanowane, aby przystąpić do realizacji tej jednostki modułowej,
- cele kształcenia tej jednostki modułowej, czyli wykaz umiejętności i wiedzy, które powinieneś opanować po zapoznaniu się z zamieszczonym w tym poradniku materiałem,
- materiał nauczania (rozdział 4), który umożliwi Ci samodzielne przygotowanie się do wykonania ćwiczeń i zaliczenia sprawdzianów. W rozdziale tym, oprócz materiału nauczania, zamieszczono:
  - pytania sprawdzające, które pomogą Ci ustalić, czy jesteś przygotowany do wykonania ćwiczeń,
  - opis ćwiczeń do wykonania wraz z wykazem odczynników i sprzętu potrzebnych do ich realizacji. Wykonanie zaproponowanych ćwiczeń pomoże Ci ukształtować umiejętności praktyczne,
  - sprawdzian postępów, czyli zestaw pytań sprawdzających, który pomoże Ci ustalić, które z zamieszczonych w materiale nauczania treści musisz jeszcze raz powtórzyć,
- sprawdzian osiągnięć, który pomoże sprawdzić osiągnięcie przez Ciebie celów kształcenia
- literaturę dzięki, której możesz poszerzyć swoją wiedzę.

Jeżeli będziesz mieć trudności ze zrozumieniem tematu lub ćwiczenia, to poproś nauczyciela o wyjaśnienie i ewentualne sprawdzenie, czy dobrze wykonujesz daną czynność.

## Bezpieczeństwo i higiena pracy

W czasie pobytu w pracowni musisz przestrzegać regulaminów, przepisów bhp oraz instrukcji przeciwpożarowych, wynikających z rodzaju wykonywanych prac. Przepisy te poznasz podczas trwania nauki. Szczególnie ważne jest dokładne zapoznanie się z przepisami bhp przed przystąpieniem do wykonywania ćwiczeń z odczynnikami i aparaturą chemiczną.



Schemat układu jednostek modułowych

## 2. WYMAGANIA WSTĘPNE

Przystępując do realizacji programu jednostki „Komponowanie wysokooktanowych benzyn bezołowiowych”, powinieneś umieć:

- korzystać z różnych źródeł informacji,
- stosować przepisy bhp obowiązujące w laboratorium chemicznym,
- zorganizować stanowisko pracy zgodnie z wymogami ergonomii,
- posługiwać się podstawowym sprzętem laboratoryjnym,
- stosować typowe metody analityczne w procesach badawczych,
- nazywać związki chemiczne na podstawie ich wzoru sumarycznego,
- pisać równania reakcji chemicznych,
- obliczać skład procentowy związku,
- określić znaczenie poszczególnych procesów rafineryjnych w wytwarzaniu najważniejszych surowców węglowodorowych stosowanych do komponowania benzyn,
- posługiwać się terminologią z zakresu ochrony środowiska.

### 3. CELE KSZTAŁCENIA

W wyniku realizacji programu jednostki modułowej, powinieneś umieć:

- określić składniki naftowe i komponenty syntetyczne benzyn wysokooktanowych,
- obliczyć tzw. „tlenowe” zamienniki tetraetylu ołowiu,
- określić dopuszczalne zawartości alkoholi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> i eterów alkilowych w benzynach,
- uzasadnić konieczność limitowania zawartości tlenu związanego organicznie w benzynach silnikowych,
- scharakteryzować najważniejsze parametry jakościowe benzyn,
- scharakteryzować złożoność techniczną procesu komponowania benzyn wysokooktanowych z kilkunastu różnych strumieni składników naftowych i syntetycznych,
- określić znaczenie instalacji komputerowo sterowanego komponowania benzyn w rafineriach,
- określić wpływ procesów komponowania benzyn na środowisko,
- określić wpływ stosowania benzyn na środowisko,
- zastosować zasady bhp, ochrony ppoż. oraz ochrony środowiska obowiązujące na stanowiskach pracy.

## 4. MATERIAŁ NAUCZANIA

### 4.1. Charakterystyka benzyn

#### 4.1.1 Materiał nauczania

##### Jak powstały benzyny nowej formuły?

Pod koniec XIX wieku najbardziej popularnym paliwem samochodowym były destylaty pochodzące z destylacji węgla i lekkie frakcje – destylaty z ropy naftowej. Na początku XX wieku kompanie naftowe produkowały benzynę w procesie prostej destylacji ropy naftowej. Ale silniki samochodowe ulegały szybkiemu rozwojowi i wymagały lepiej przetworzonego paliwa. Około 1910 r. Charles F. Kettering zmodyfikował silnik spalinowy tak, aby pracował on na nafcie. Jednak zasilany naftą silnik „stukał” i występowały w nim częste awarie pękania tłoków i głowic cylindrów. Thomas Midgley wykazał, że przyczyną tych awarii były krople nafty, odparowujące podczas spalania. Midgley zademonstrował, że stukanie było spowodowane szybkim wzrostem ciśnienia po zapłonie paliwa, nie zaś jak powszechnie uważano przed zapłonem. Doprowadziło to do długotrwałych poszukiwań dodatków antystukowych, czego efektem było szerokie wprowadzenie tetraetylu ołowiu.

Typowe benzyny z lat 20. XX wieku posiadały liczbę oktanową w zakresie 40–60. Ponieważ siarka zawarta w benzynie wpływała negatywnie na podwyższanie liczby oktanowej za pomocą tetraetylu ołowiu, zaczęto zmniejszać jej zawartość w benzynach otrzymywanych z krakingu termicznego. Badania prowadzone w latach 30. wykazały, że węglowodory o długich łańcuchach wywierają główny negatywny wpływ na liczbę oktanową benzyn i ustalono specyfikację benzyn.

W latach 40. XX wieku wprowadzono kraking katalityczny i skład benzyny stał się zgodny z określonymi zakresami. W latach 50. rozpoczęto dalsze zmiany w konstrukcji silników, co zaowocowało wzrostem otrzymywanego stopnia sprężania i wzrostem wymagań co do paliw (wyższe liczby oktanowe). Wzrosła ilość oktanu, poziom ołowiu i prężności par, natomiast spadła zawartość siarki i olefin. Niektóre nowe procesy rafinacji (takie jak hydrokraking), zaprojektowano specjalnie tak, aby przewidywać skład węglowodorów z odpowiednią zawartością tetraetylu ołowiu i oktanu.

W 1970 r. wprowadzono benzynę bezołowiową, by zabezpieczyć katalizatory gazów wylotowych, które zostały wprowadzone w celu ochrony środowiska. W latach 1970–1990 benzyny były powoli zmieniane tak, by wyeliminować ołów, kontrolowano zawartość ołowiu w benzynie, podwyższono prężność par, poziomy siarki i olefin pozostały stałe, ale wzrosła zawartość aromatów. W latach kryzysu energetycznego zaczęto zwracać uwagę na poprawę bilansu energetycznego krajów i zaczęto kierować do używania paliwa pochodzące z tzw. **źródeł odnawialnych**. Zaowocowało to m.in. tworzeniem tzw. paliw alternatywnych. Zaczęto produkować benzyny z dodatkami alkoholi, ale również zaczęto komponować paliwa o zawartości alkoholu nawet do 95%. W 1990 amerykański Clean Air Act zaczął forsować główne zmiany co do składu benzyn, dające w rezultacie kontrolowanie prężności par i wzrost poziomu utleniaczy. (Utleniacze są to związki organiczne dodawane do paliw płynnych. Zawierają w swojej budowie atomy tlenu, przez co między innymi poprawiają warunki reakcji spalania – zwiększają ilość tlenu w paliwie). Ostatecznie benzyna znacznie zmienia swoje własności fizykochemiczne. [13]

Opracowano nowy skład benzyny i nazwano je **benzynami nowej formuły** (benzyny reformułowane). Nazwy tej używa się dla **benzyn wysokooktanowych** wytwarzanych przez komponowanie w stosownych proporcjach lekkich frakcji naftowych oraz wysokooktanowych składników syntetycznych: eterów alkilowych, niższych alkoholi oraz alkilatów i izomeratów.



**Tabela 1.** Porównanie wybranych parametrów benzyn tradycyjnych i benzyn nowej formuły [13]

Parametr	Benzyna bazowa	Benzyna nowej formuły
Prężność par (RVP) [kPa]	maksimum 70	redukcja do maksimum. 60
Siarka	maksimum 500 ppm	maksimum 100 ppm
Benzen	maksimum 5 % (V/V)	maksimum 0,5 % (V/V)
Węglowodory aromatyczne	maksimum 50% (V/V)	maksimum 25% (V/V)
Zawartość tlenu	maksimum 2,8 % (m/m)	2,0–2,8 % (m/m)
Olefiny	maksimum 20 % (V/V)	maksimum 20 % (V/V)

Trudno przytaczać nawet przybliżony skład benzyny, ponieważ stanowi ją mieszanina około 500 związków i bywa, że skład ten różni się w zależności od kraju w którym została ona wyprodukowana. Czasem jest ona produkowana wprost pod indywidualne zamówienie klienta. Sama benzyna bazowa nie nadaje się do bezpośredniego użycia jako paliwo w silnikach spalinowych. Ogólnie mówiąc, aby otrzymać benzynę o odpowiedniej liczbie oktanowej należy wzbogacić ją w pakiet dodatków niezbędnych do właściwej pracy silnika. Benzynę kupowaną na stacji paliw w Polsce, komponuje się z benzyny bazowej i zestawu dodatków.

#### **Skład chemiczny benzyny silnikowej:**

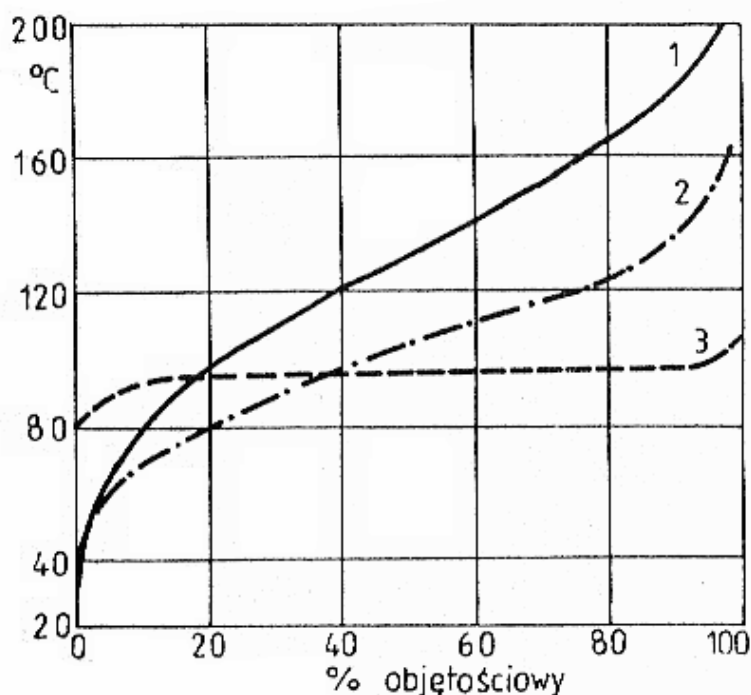
Współczesna bezołowiowa benzyna jest mieszaniną kilkuset związków, które można zaliczyć do następujących grup związków chemicznych:

- aromaty (węglowodory aromatyczne),
- parafiny (węglowodory alifatyczne),
- nafteny (węglowodory alicykliczne – cykloparafiny),
- olefiny (węglowodory nienasycone),
- związki heterocykliczne (głównie związki siarki),
- inne węglowodory,
- alkohole,
- etery,
- inne związki tlenowe.

Większość benzyn silnikowych zawiera także związki zapobiegające utlenianiu w czasie magazynowania (inhibitory utleniania), dodatki myjące układ dolotowy oraz rzadziej inne dodatki poprawiające właściwości eksploatacyjne.

O jakości benzyny decydują następujące czynniki:

- przebieg destylacji normalnej i prężność par (określające jej lotność),
- liczba oktanowa,
- zawartość siarki, żywic i kwasowość.



Rys. 1. Przebieg krzywych destylacji normalnej różnych rodzajów benzyn [1]  
 1 – benzyna samochodowa, 2 – benzyna lotnicza, 3 – benzyna przemysłowa 80/110

#### Dodatki do benzyny:

- dodatki zwiększające liczbę oktanową (polepszające oszacowania liczby oktanowej),
- antyutleniacze (zapobiegające tworzeniu gum, poprawiające stabilność),
- deaktywatory (redukujące powstawanie osadów, osłabiające włączanie iskry i powstawanie samozapłonu),
- dodatki aktywne powierzchniowo (zapobiegające oblodzeniu),
- dodatki poprawiające odparowywanie (zapobiegające powstawaniu osadów i redukujące emisję NOx),
- depresatory punktu zamarzania (zapobiegające oblodzeniu),
- inhibitory korozji (zapobiegające korozji zbiorników magazynowych benzyn),
- barwniki (nadające dla bezpieczeństwa i względów normatywnych kolor).

#### Możliwe są dwa sposoby otrzymywania benzyny wysokooktanowej:

1. Dodawanie do benzyny substancji pomocniczej podwyższającej LO (etylizowanie),
2. Komponowanie jej ze składników mających najwyższą LO.

**Benzyny etylizowane** (etyliny) zawierają ponadto metaloorganiczne związki ołowiu (najczęściej tetraetyl ołowiu – TEO) oraz tzw. wyośniki ołowiu (najczęściej lotne związki chloru lub bromu) oraz barwniki wprowadzone w celu odróżnienia benzyny etylizowanej od nieetylizowanej. Dodawany płyn etylowy, tj. mieszanina 55% TEO i 35% wyośników ołowiu (bromek etylu lub 1,2-dichloroetan). Wyośniki podczas pracy silnika powodują przekształcenie TEO w lotny  $PbCl_2$  lub  $PbBr_2$ , a nie w nielotny  $PbO$ , który zalegał by w silniku.

Obecnie benzyny etylizowane zostały wycofane z obiegu z powodu zanieczyszczeń środowiska związkami ołowiu.

## Limitowane składniki paliw

O podstawowych właściwościach eksploatacyjnych paliw płynnych decyduje budowa chemiczna i zawartość w niej poszczególnych grup wspomnianych związków chemicznych (dodatki do benzyny). Jednak ze względu na dużą liczbę składników, właściwości eksploatacyjne paliw w tym i benzyny, na ogół dotychczas nie były określane na podstawie ich składu chemicznego, lecz jako wartość wypadkowa właściwości i udziałów wszystkich składników. Tylko w przypadkach niektórych grup składników ich zawartość jest limitowana w różnych dokumentach normatywnych.

W różnych paliwach należą do nich:

- benzen,
- węglowodory aromatyczne,
- olefiny,
- siarka,
- związki tlenowe w rozbiciu na poszczególne związki lub grupy związków,
- zawartość ołowiu,
- niekiedy inne.

Zawartość poszczególnych składników paliw silnikowych ma istotne znaczenie dla ich właściwości eksploatacyjnych:

- 1) **Benzen** – jest składnikiem podwyższającym liczbę oktanową motorową, jednocześnie jest substancją bardzo toksyczną i rakotwórczą, z tego względu jego zawartość w benzynie silnikowej, w większości krajów jest ograniczona.
- 2) **Aromaty** (węglowodory aromatyczne) – grupa związków chemicznych podwyższająca liczbę oktanową motorową (s. 13). Zawartość aromatów jest ograniczana, głównie ze względów ekologicznych. Są one głównym źródłem obecności w spalinach bardzo szkodliwych dla zdrowia węglowodorów policyklicznych, a przede wszystkim tzw. silnie kancerogennego benzeno- $\alpha$ -pirenu.
- 3) **Olefiny** są to węglowodory nienasycone (zawierające w cząsteczce podwójne wiązania) podwyższają one liczbę oktanową, natomiast pogarszają odporność benzyny na magazynowanie. Z tego powodu ich zawartość w benzynie jest ograniczana do około 20%.
- 4) **Parafiny i nafteny** – są głównym składnikiem paliw silnikowych. Zawartość n – parafin w benzynach jest, w miarę możliwości producentów, redukowana, ze względu na ich małą liczbę oktanową. Natomiast n – parafiny oraz nafteny są uważane za składniki korzystne ze względu na ich dobrą odporność na spalanie detonacyjne. Związki z tej grupy są uznawane jako mało toksyczne.
- 5) Składnikiem współczesnych benzyn silnikowych są **alkohole**. Są one wprowadzane do benzyny ze względów ekologicznych i częściowo społecznych. Zastosowanie w składzie benzyny alkoholi pozwala na „zagospodarowanie” tego surowca występującego okresowo w nadmiarze. W przypadku najczęściej stosowanego alkoholu etylowego, którego cena jest wyższa od ceny składników benzyny, wytwarzanych z ropy naftowej, jest to swoista dotacja użytkowników dla rolnictwa, polegająca na zagwarantowaniu zbytu produktów rolniczych będących surowcami do produkcji spirytusu. Benzyny zawierające alkohole, dają korzystniejszy dla środowiska skład spalin. Alkohole podwyższają także odporność benzyny na spalanie detonacyjne.

Jako składniki benzyny silnikowej najczęściej są stosowane następujące odwodnione alkohole, specjalnie do tego celu produkowane:

- metanol (MeOH) – alkohol metylowy o wzorze chemicznym –  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,
- etanol (EtOH) – alkohol etylowy o wzorze chemicznym –  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,
- izopropanol (IPA) – alkohol izopropylowy o wzorze chemicznym –  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ ,

- izobutanol (IBA) – alkohol izobutylový o wzorze chemicznym –  $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ ,
- *tert* – butanol (TBA) – alkohol izobutylový III-rzędowy o wzorze chemicznym –  $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$  i rzadziej inne alkohole, głównie jako produkty uboczne różnych procesów chemicznych.

Zawartość alkoholi w benzynie jest ograniczona poprzez wymagania normatywne dla poszczególnych rodzajów alkoholi, a także jako sumaryczna zawartość tlenu w benzynie.

**Podstawowymi powodami stosowanych ograniczeń są:**

- zmniejszenie właściwości energetycznych benzyny w stosunku do benzyny „węglowodorowej”,
- niekorzystny wpływ alkoholi na procesy zużyciowe silnika,
- skłonność do rozwarstwiania się benzyny w przypadku przedostania się do niej wody (wmywanie alkoholi wodą).

Współczesne benzyny i niektóre etyliny poza składnikami węglowodorowymi i alkoholami, zawierają również inne związki tlenowe, stosowane jako dodatki podwyższające odporność na spalanie detonacyjne (podwyższające liczbę oktanową) i stanowiące składnik zapobiegający wytrącaniu się odrębnej fazy alkoholowowodnej.

Należą do nich **etry**:

- eter metylo-*tert*-butylový – oznaczamy skrótem: MTBE,
- eter etylo-*tert*-butylový – oznaczamy skrótem: ETBE,
- eter metylo-tetr-amylový – oznaczamy skrótem: TAME,
- eter diizopropylový – oznaczany skrótem: DIPE.

Stosowane skróty wynikają z anglojęzycznych nazw tych związków chemicznych.

### **Benzyny przemysłowe [1]**

Benzynę stosuje się nie tylko jako paliwo silnikowe, lecz również jako rozpuszczalnik:

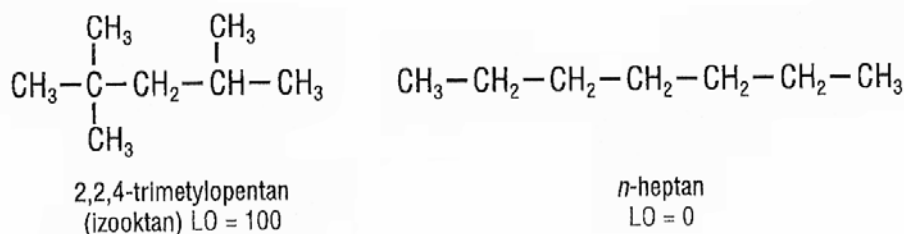
1. Najbardziej lotną odmianą benzyny przemysłowej jest eter naftowy destylowany w zakresie temperatur 40–60°C. Stanowi mieszaninę węglowodorów parafinowych zawierających od 5 do 7 atomów węgla w cząsteczce. Służy jako rozpuszczalnik tłuszczu i olejów.
2. Benzyna apteczna jest benzyną czystą (rafinowaną) o temperaturze wrzenia 50–90°C. Nie zawiera związków siarki, substancji smolistych, węglowodorów aromatycznych. Służy do przemywania ran, odtłuszczenia skóry.
3. Benzyny ekstrakcyjne mają wąskie zakresy temperatur wrzenia 65–90°C, 70–100°C, 100–140°C. Nie powinny zawierać węglowodorów aromatycznych i nienasyconych oraz związków siarki. Służą do m.in. ekstrakcji olejów i tłuszczu z nasion oleistych. Stosowane są w przemyśle gumowym jako rozpuszczalnik kauczuku, w pralniach chemicznych.
4. Benzyny do lakierów nazywane benzynami lakowymi o temperaturze wrzenia 110–170°C, 130–215°C. Stosuje się je jako rozpuszczalnik i rozcieńczalnik przy wyrobie lakierów, past do obuwia, podłogi, mebli, samochodów.

Spalanie paliwa w silniku przebiega w bardzo krótkich cyklach. W trakcie każdego cyklu zmieszana wcześniej z powietrzem benzyna musi ulec możliwie jak najbardziej całkowitemu spalaniu z określoną (dużą) szybkością. Gdy spalanie przebiega zbyt gwałtownie, silnik zaczyna „stuknąć”. Stukanie jest spowodowane zbyt gwałtownym (detonacyjnym) spalaniem paliwa i może prowadzić do uszkodzenia silnika szczególnie zaworów, tłoków, korbowodów. Proces spalania zależy od jego warunków, a warunki od konstrukcji silnika, jest także zależny od składu chemicznego paliwa. Paliwo składa się zasadniczo z alifatycznych węglowodorów o liczbie atomów węgla od 7 do 10–12. Analizując spalanie poszczególnych węglowodorów

z tego zakresu odkryto, że najlepiej spala się tzw. izooktan (2,2,4-trimetylopentan), a najgorzej n-heptan. Mieszając tylko te dwa węglowodory można „symulować” zachowanie prawie wszystkich rodzajów benzyn.

**Liczba oktanowa** jest to wartość określająca jakość paliwa silnikowego do silników z zapłonem iskrowym. Parametr ten określa odporność mieszanki paliwowo-powietrznej na samozapłon i spalanie detonacyjne podczas sprężania mieszanki oraz podczas rozpoczętego już procesu spalania mieszanki w cylindrze silnika.

Liczbę oktanową benzyn ustala się poprzez porównanie parametrów pracy specjalnego, testowego silnika zasilanego analizowaną benzyną i paliwem uzyskanym przez zmieszanie izooktanu i heptanu. Gdy analizowana benzyna działa tak jak czysty izooktan, przyjmuje się, że ma ona liczbę oktanową równą 100, gdy działa tak jak n-heptan, przyjmuje się, że ma ona tę liczbę równą 0. W pośrednich zakresach analizowana benzyna ma taką liczbę oktanową, jak procentowa ilość izooktanu w paliwie składającym się tylko z izooktanu i n-heptanu o takich samych własnościach.



W praktyce pomiar taki wykonuje się za pomocą wykalibrowanego silnika testowego, dla którego robi się raz wykres zależności liczby „stuków” na sekundę w funkcji składu mieszanki izooktan-heptan, a następnie wyznacza się liczbę oktanową testowanego paliwa.

#### Na świecie istnieją dwie normy na oznaczanie liczby oktanowej:

- RON (Research Octane Number)LOB – liczba oktanowa badawcza,
- MON (Motor Octane Number)LOM – liczba oktanowa motorowa.

Obie opierają się na tej samej zasadzie pomiaru, ale różnią się warunkami przeprowadzania testu. Uważa się, że MON lepiej oddaje to, co się dzieje w silniku pracującym pod dużym obciążeniem, a RON lepiej charakteryzuje silnik pracujący pod średnim i małym obciążeniem. MON jest średnio o ok. 10 punktów niższe od RON dla tej samej benzyny. W Polsce, podobnie jak w całej Europie, obowiązuje norma oznaczania liczby oktanowej zbliżona do RON, natomiast w USA, Kanadzie, Australii i kilku innych krajach podawana na stacjach liczba oktanowa odpowiada bardziej normie MON. Powoduje to, że amerykańska benzyna 87 odpowiada europejskiej 95.

#### Liczba oktanowa badawcza

Parametr ten charakteryzuje benzynę pod względem odporności na spalanie stukowe w zmiennych warunkach pracy silnika, np. podczas jazdy w mieście. Wartości LOB są umieszczane w nazwie benzyny w całej Europie, np.:

- etylina 95 – oznacza benzynę etylizowaną o minimalnej badawczej liczbie oktanowej wynoszącej 95 jednostek,
- bezołowiowa – oznacza benzynę niezawierającą związków ołowiu o minimalnej badawczej liczbie oktanowej wynoszącej 95 jednostek,

- uniwersalna 95 – oznacza benzynę niezawierającą związków ołowiu o minimalnej badawczej liczbie oktanowej wynoszącej 95 jednostek, dostosowaną zarówno do współczesnych, jak i starszych typów silników.

### **Liczba oktanowa motorowa**

Parametr ten charakteryzuje benzynę pod względem odporności na spalanie stukowe, gdy silnik pracuje w warunkach dużego obciążenia w stałej temperaturze, np. podczas jazdy na długich trasach. Liczba oktanowa ma zawsze wartość mniejszą od liczby oktanowej badawczej.

Niekiedy do oceny jakości benzyny silnikowej stosuje się inne parametry oparte na RON i MON. Należą do nich:

- czułość, określana jako różnica liczby oktanowej badawczej i liczby oktanowej motorowej. Jest to parametr na podstawie którego można określić technologię produkcji benzyny,
- liczba oktanowa średnia – **indeks oktanowy  $(R + M)/2$** , jest to połowa sumy liczby oktanowej badawczej i motorowej. Parametr ten charakteryzuje benzynę pod względem odporności na spalanie stukowe w średnich warunkach eksploatacyjnych.

### **Liczba oktanowa frontalna - FON**

Jest to liczba oktanowa frakcji benzyny destylującej do temperatury 100°C. Parametr ten charakteryzuje benzynę pod względem spalania detonacyjnego najbardziej lotnych frakcji benzyny. Zbyt mała FON prowadzi do wystąpienia spalania detonacyjnego podczas uruchamiania zimnego silnika, gdy do komory spalania są podawane tylko lekkie frakcje. W przypadku gaźnikowych silników wielocylindrowych, FON może mieć znaczenia dla równomierności pracy poszczególnych cylindrów.

## **1.1.2. Pytania sprawdzające**

Odpowiadając na pytania, sprawdzisz, czy jesteś przygotowany do wykonania ćwiczeń.

1. Jakie znasz rodzaje benzyn?
2. Czym spowodowane było powstanie benzyn nowej formuły?
3. Czym różnią się benzyny nowej formuły od benzyn bazowych?
4. Jakie składniki naftowe i komponenty syntetyczne wchodzi w skład benzyn wysokooktanowych?
5. Jakie znasz dodatki do benzyn?
6. Które ze składników do benzyn muszą być limitowane i dlaczego?
7. Co to jest: liczba oktanowa badawcza i motorowa?
8. W jaki sposób można otrzymać benzyny wysokooktanowe?
9. Jakie dodatki zwiększają liczbę oktanową?

### 1.1.3. Ćwiczenia

#### Ćwiczenie 1

Wyszukaj i oceń wartości liczby oktanowej: reformatów, alkilatów, alkoholi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> oraz eterów alkilowych.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinienes:

- 1) zapoznać się z materiałem nauczania jednostki modułowej 331[31].Z4.10,
- 2) zapoznać się z literaturą jednostki modułowej 331[31].Z4.10,
- 3) ustalić LOM, LOB dla reformatów, alkilatów, alkoholi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> oraz eterów alkilowych,
- 4) obliczyć indeks oktanowy  $(R + M)/2$ ,
- 5) wyjaśnić, dlaczego podawanie wartości indeksu oktanowego jest ważne dla określenia jakości paliwa,
- 6) zapisać wyniki w tabeli,
- 7) zaznaczyć, które komponenty benzyny wysokooktanowej mają najwyższe LO,
- 8) zaprezentować wykonanie ćwiczenia,
- 9) dokonać oceny poprawności wykonanego ćwiczenia.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- materiał nauczania jednostki modułowej 331[31].Z4.10,
- literatura do jednostki modułowej 331[31].Z4.10,
- kalkulator.

#### Ćwiczenie 2

Określ rolę tzw. zamienników „tlenowych” tetraetylu ołowiu (TEO).

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinienes:

- 1) zapoznać się z materiałem nauczania jednostki modułowej 331[31].Z4.10,
- 2) zapoznać się z literaturą jednostki modułowej 331[31].Z4.10,
- 3) wypisać aktualnie stosowane „tlenowe” zamienniki TEO, podać ich nazwy i wzory sumaryczne,
- 4) wyjaśnić zasadność określenia „zamienniki TEO”,
- 5) obliczyć zawartość procentową m/m tlenu dla każdego z zamienników „tlenowych” tetraetylu ołowiu,
- 6) zaprezentować wykonanie ćwiczenia w postaci sprawozdania.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- materiał nauczania jednostki modułowej 331[31].Z4.10,
- literatura do jednostki modułowej 331[31].Z4.10,
- komputer z dostępem do Internetu,
- kalkulator.

#### 4.1.4. Sprawdzian postępów

**Czy potrafisz:**

	<b>Tak</b>	<b>Nie</b>
1) zdefiniować pojęcia: liczba oktanowa badawcza i motorowa?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
2) wymienić rodzaje benzyn?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
3) wymienić dodatki do benzyn?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
4) określić składniki naftowe i komponenty syntetyczne benzyn?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
5) wymienić składniki limitowane w benzynach?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
6) uzasadnić konieczność limitowania zawartości ww. składników w benzynach?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>



## 4.2. Komponowanie benzyn

### 4.2.1. Materiał nauczania

Rosnące wymagania w zakresie ochrony środowiska spowodowały wprowadzenie norm prawnych i programów ograniczających emisje toksycznych związków ze spalanych benzyn w silnikach. Zostały określone wymagania co do składu i właściwości benzyny silnikowej. Ponadto rozwijający się przemysł motoryzacyjny spowodował konieczność powstania benzyn wysokooktanowych nowej formuły. Jest to benzyna wytwarzana w procesie komponowania w stosownych proporcjach lekkich frakcji naftowych oraz wysokooktanowych składników syntetycznych. Komponowanie umożliwia wyeliminowanie ołowiu (zarzucenie etylizowania benzyn) ze składników benzyny.

Wymagania dotyczące jakości benzyn reguluje Rozporządzenie Ministra Gospodarki i Pracy DzU 2005 nr 216 poz.1825 z dnia 19 października 2005 r w sprawie wymagań jakościowych dla paliw ciekłych z późniejszymi zmianami.

**Tabela 2.** Wymagania jakościowe dla benzyn silnikowych stosowanych w pojazdach wyposażonych w silniki z zapłonem iskrowym obowiązujące w Polsce z dnia 19.10.2005 r.

Parametr	Jednostki	Zakresy <sup>1)</sup>	
		minimum	maksimum
Badawcza liczba oktanowa, RON		95,0	–
Motorowa liczba oktanowa, MON		85,0	–
Prężność par, okres letni <sup>2)</sup>	kPa	45,0	60,0
Destylacja:			
– do temperatury 100 °C odparowuje	%(V/V)	46,0	71,0
– do temperatury 150 °C odparowuje	%(V/V)	75,0	–
Zawartość węglowodorów typu:			
– olefinowego	%(V/V)	–	18,0
– aromatycznego	%(V/V)	–	35,0
Zawartość benzenu	%(V/V)	–	1,0
Zawartość tlenu	%(m/m)	–	2,7
Zawartość związków organicznych zawierających tlen:			
– metanol, wymagany stabilizator	%(V/V)	–	3
– etanol, stabilizator może być potrzebny	%(V/V)	–	5
– alkohol izopropylowy	%(V/V)	–	10
– alkohol tert-butylowy	%(V/V)	–	7

Parametr	Jednostki	Zakresy <sup>1)</sup>	
		minimum	maksimum
– alkohol izobutylowy	%(V/V)	–	10
– etery (z 5 lub więcej atomami węgla w cząsteczce)	%(V/V)	–	15
Inne związki organiczne zawierające tlen <sup>3)</sup>	%(V/V)	–	10
Zawartość siarki	mg/kg mg/kg	– –	50 10 <sup>4)</sup>
Zawartość ołowiu	mg/l	–	5

<sup>1)</sup> Wartości podane w specyfikacji są „wartościami rzeczywistymi”. Limity tych wartości zostały określone zgodnie z normą PN-EN ISO 4259:2002. Do określenia progu wykrywalności przyjęto wartość 2R powyżej zera (gdzie R oznacza odtwarzalność). Wyniki pojedynczych pomiarów powinny być interpretowane na podstawie kryteriów określonych w normie PN-EN ISO 4259:2002.

<sup>2)</sup> Okres letni trwa od dnia 1 maja do dnia 30 września.

<sup>3)</sup> Inne monoalkohole i etery o temperaturze końca destylacji nie wyższej niż temperatura końca destylacji określona w normie PN-EN 228:2003.

<sup>4)</sup> Od dnia 1 stycznia 2005 r. benzyna bezołowiowa o maksymalnej zawartości siarki 10 mg/kg powinna być dostępna na terytorium Rzeczypospolitej Polskiej w sposób równomierny geograficznie, umożliwiając swobodne poruszanie się pojazdów wymagających tego rodzaju paliwa. Od dnia 1 stycznia 2009 r. może być sprzedawana tylko benzyna o maksymalnej zawartości siarki 10 mg/kg.

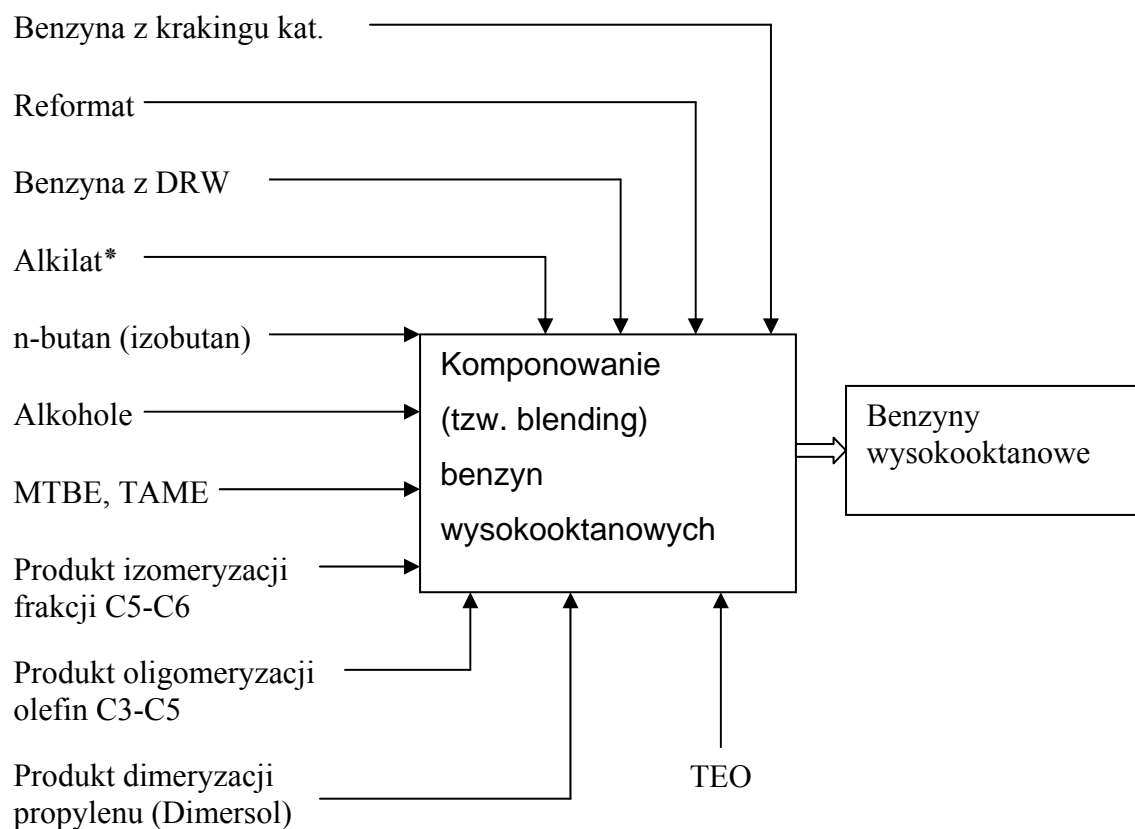
### Zmienność koncepcji technologicznych w produkcji benzyn wysokooktanowych

**Tabela 3.** Zmienność koncepcji technologicznych produkcji wysokooktanowych komponentów wynikająca z proekologicznego zastrzeżenia wymagań co do składu i właściwości benzyn [8]

Lp.	Kluczowe zadanie technologiczne w produkcji benzyn	Zmiany gradacji ważności i technologii procesów w modernizowanych schematach produkcji benzyn wysokooktanowych
1	Ograniczanie i w konsekwencji zarzucenie etylizowania	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Wzrost roli reformingu benzyn, reformat bogaty w RTEK jako główny komponent „wnoszący” oktanowość do benzyn.</li> <li>2. Uruchomienie instalacji reformingu wysokiej ostrości (Aromizing lata 80. XXw).</li> <li>3. Wprowadzenie procesu Cylcar (BTEK z propanu i butanów od 1985).</li> <li>4. Wzrost liczby instalacji FKK oraz alkilowania izobutanu olefinami C3 i C4.</li> <li>5. Rozwój produkcji MTBE – od 1973 roku.</li> </ol>

2	Ograniczenie zawartości benzenu i sumy wysokooktanowych jednopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (BTEK)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Rozwój reformingu w łagodnych warunkach, nowe technologie zmniejszania zawartości benzenu w reformatach, wycofywanie procesów Aromizing i Cylcar.</li> <li>2. Szybki wzrost światowej produkcji MTBE zwłaszcza od 1985.</li> <li>3. Wzrost roli izomeryzacji n-alkanów C5 i C6 oraz alkilowania izobutanu.</li> <li>4. Wzrost roli (HK) oraz zmodernizowanego FKK (także jako źródła olefin C3 i C4).</li> </ol>
3	Ograniczenie zawartości benzenu i sumy BTEK oraz weryfikacja wyrobów co do skali produkcji i struktury wykorzystania eterów alkilowych oraz bioetanolu i metanolu	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Ograniczenie produkcji MTBE w niektórych regionach.</li> <li>2. Rozwój instalacji izomeryzacji, alkilowania oraz FKK i HK.</li> <li>3. Wzrost roli bioetanolu oraz eterów ETBE i TAME jako komponentów benzyn.</li> <li>4. Możliwe uruchomienia instalacji izomeryzacji n-alkanów C7 i C8 oraz dimeryzacji butenów.</li> </ol>

**Benzyna reformulowana komponowana** jest w zasadzie z tych samych strumieni, co konwencjonalna, jednakże w innych proporcjach. Zawiera znacznie większe ilości produktów izomeryzacji, alkilacji i hydrokrakingu oraz komponentów tlenowych kosztem mniejszego udziału wysokoaromatycznych produktów reformingu oraz produktów krakingu zawierających węglowodory olefinowe.



\* - produkty alkilowania izobutanu olefinami C3-C4

**Rys. 2.** Schemat możliwych komponentów wysokooktanowych benzyn silnikowych [2]

Eliminuje się TEO, a uzyskanie zadowalającej wartości LO benzyn zależy od bilansu posiadanych surowców oraz od dysponowania odpowiednimi procesami technologicznymi i środkami na ich wprowadzenie.

### **Znaczenie instalacji komputerowego sterowanego komponowania (blendingu) benzyn wysokooktanowych**

W produkcji benzyn wysokooktanowych nowej formuły ważną rolę odgrywają nowoczesne instalacje blendingu (komponowania), który jest bardzo precyzyjnym procesem technologicznym prowadzonym w rafineriach. Benzyny są bowiem komponowane z kilkunastu strumieni półproduktów (reformaty, izomeraty, alkilaty, benzyny z DRW, FKK, HK, etery alkilowe i inne) oraz pakietów uszlachetniających. Aby uzyskać pożądaną ilość i potrzebną strukturę wydajności produkowanych gatunków benzyn oraz na bieżąco dostosować się do różnych sytuacji eksploatacyjnych rafinerii, a także do zmieniających się oczekiwań rynku, konieczne są precyzyjne **programy komputerowego sterowania blendingiem**.

Obejmują one m.in. przetwarzanie danych z ciągłego analizowania składu poszczególnych strumieni komponentów (technika NIR w tzw. bliskiej podczerwieni).

W procesie blendingu do benzyn dozowane są specjalnie dobrane pakiety dodatków uszlachetniających. Stosuje się bardzo rygorystyczne kryteria doboru dodatków.

**Technika refleksyjna NIR** umożliwia bardzo dokładny pomiar on-line bez kontaktu z mierzonym medium stałym lub ciekłym, badając zawartość wilgoci lub innego składnika w czasie rzeczywistym. Zwiększa to wymiennie efektywność procesu przez oszczędność mediów energetycznych i poprawę jakości półproduktów i produktów. Analiza NIR jest nieniszcząca, bezpieczna, nie wymaga specjalnego przygotowania próbek ani stosowania reagentów chemicznych.

Z tego powodu nowoczesne instalacje blendingu wymagają nakładu dużych środków na wyposażenie i uruchomienie takiej instalacji, aby wytwarzane benzyny spełniały wciąż wzrastające wymagania.

### **Modernizacje rafinerii (zakładów rafineryjno-petrochemicznych)**

W celu poprawienia jakości benzyn wiele rafinerii modernizuje je tak, aby dostosować technologię produkcyjną benzyn wysokooktanowych do zastrzegających się wciąż wymagań jakościowych. Działania te polegają na:

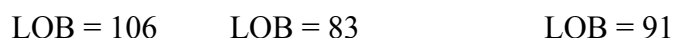
- uruchamianiu nowych instalacji katalitycznej izomeryzacji n-alkanów C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> zawartych w benzynie lekkiej z destylacji zachowawczej w celu zwiększenia oktanowości izomeratu,
- uruchamianie nowych instalacji alkilowania izobutanu propylenem lub n-butenami,
- zmianach technologicznych w blokach reformingu benzyn ukierunkowanych na zmniejszenie zawartości węglowodorów aromatycznych w reformatach kierowanych do blendingu benzyn (usuwanie ze wsadów reformingu tzw. prekursorów benzenu oraz katalitycznego uwodornienia benzenu),
- uruchamianie nowych instalacji syntez, tzw. tlenowych komponentów benzyn nowej formuły, np.: eterów alkilowych,
- uruchamianie nowych instalacji uszlachetniających benzyny otrzymane z krakingu katalitycznego,

**Tabela 4.** Surowce do produkcji najważniejszych eterów alkilowych – jako wysokooktanowe komponenty wysokooktanowych benzyn nowej formuły [8]

Lp.	Eter	Surowce, z których jest wytwarzany
1	MTBE $\text{CH}_3\text{OC}(\text{CH}_3)_3$	Izobutylen + metanol z gazu ziemnego
2	ETBE $\text{CH}_3\text{OC}(\text{CH}_3)_3$	Izobutylen + bioetanol (rzadko etanol syntetyczny)
3	TAME	2-metylobuteny (amyleny) + metanol

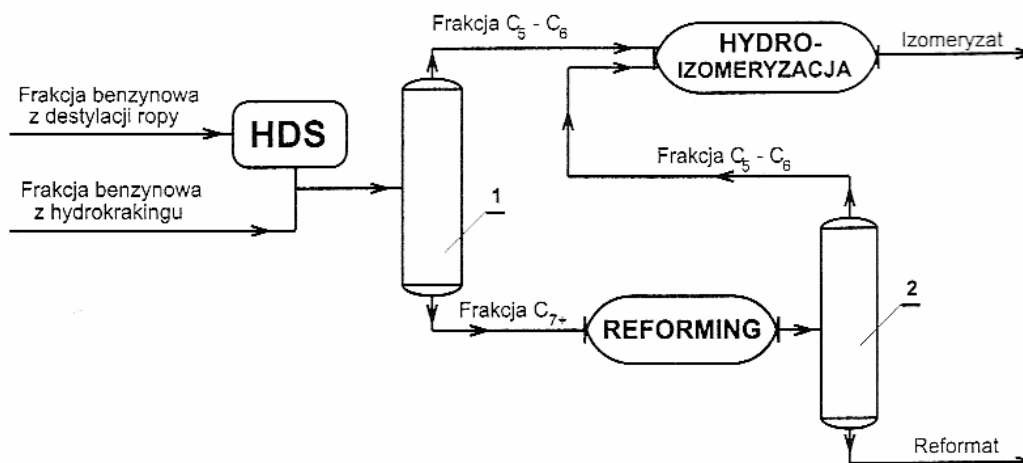
Ograniczenie zawartości benzenu w benzynach można osiągnąć poprzez:

- wydzielanie benzenu ze strumieni komponentów benzyn, zwłaszcza z reformatu, a wydzielony benzen jest produktem handlowym,
- ograniczenie tworzenia się benzenu w trakcie procesu reformowania poprzez odpowiednie frakcjonowanie surowca,
- przereagowanie benzenu z wytworzeniem innych węglowodorów, pozostających w benzynie, poprzez uwodornienie przebiegające zgodnie ze schematem:



**Tabela 5.** Porównanie procesów redukcji zawartości benzenu w komponentach benzyn silnikowych [9]

Kryterium	Proces				
	Wydzielanie	Uwodornienie	Hydroizomeryzacja	Alkilowanie	Transalkilowanie
Wpływ na wydajność benzyny	ujemny	brak	brak	dodatni	brak
Wpływ na liczbę oktanową	ujemny	ujemny	słabo ujemny	brak	brak
Wpływ na destylację normalną	słabo ujemny	brak	brak	ujemny	dodatni
Skuteczność eliminacji benzenu	wysoka	wysoka	wysoka	wysoka z recyklem	wysoka z recyklem
Zapotrzebowanie na dodatkowe surowce	brak	wodór	wodór	olefiny	brak
Koszty inwestycyjne	wysokie	wysokie	wysokie	wysokie	średnie
Koszty eksploatacyjne	wysokie	niskie	niskie	wysokie	wysokie



**Rys. 3.** Optymalny układ technologiczny dla minimalizacji zawartości benzenu w benzynach [9]  
1 – wstępna kolumna rektyfikacyjna, 2 – kolumna rektyfikacyjna reformatu

Odsiarczona frakcja benzynowa jest wstępnie rozdestylowana na frakcję  $C_5-C_6$ , zawierającą prekursor benzenu i benzen, oraz na frakcję zawierającą węglowodory o liczbie atomów węgla powyżej 6, którą poddaje się procesowi reformowania katalitycznego. Uzyskany reformat jest również rozdestylowywany, a frakcję  $C_5-C_6$ , wraz z frakcją wstępnej destylacji, poddaje się procesowi hydroizomeryzacji, przekształcając benzen w cykloalkany pozostające w benzynie.

Stosowanie TBA i eterów MTBE i TAME jest kosztownym sposobem zwiększania liczby oktanowej benzyn. W niektórych krajach w celu uzyskania większej LO benzyn stosuje się częściej procesy izomeryzacji lekkiej benzyny parafinowej i alkilowania izobutanu olefinami.

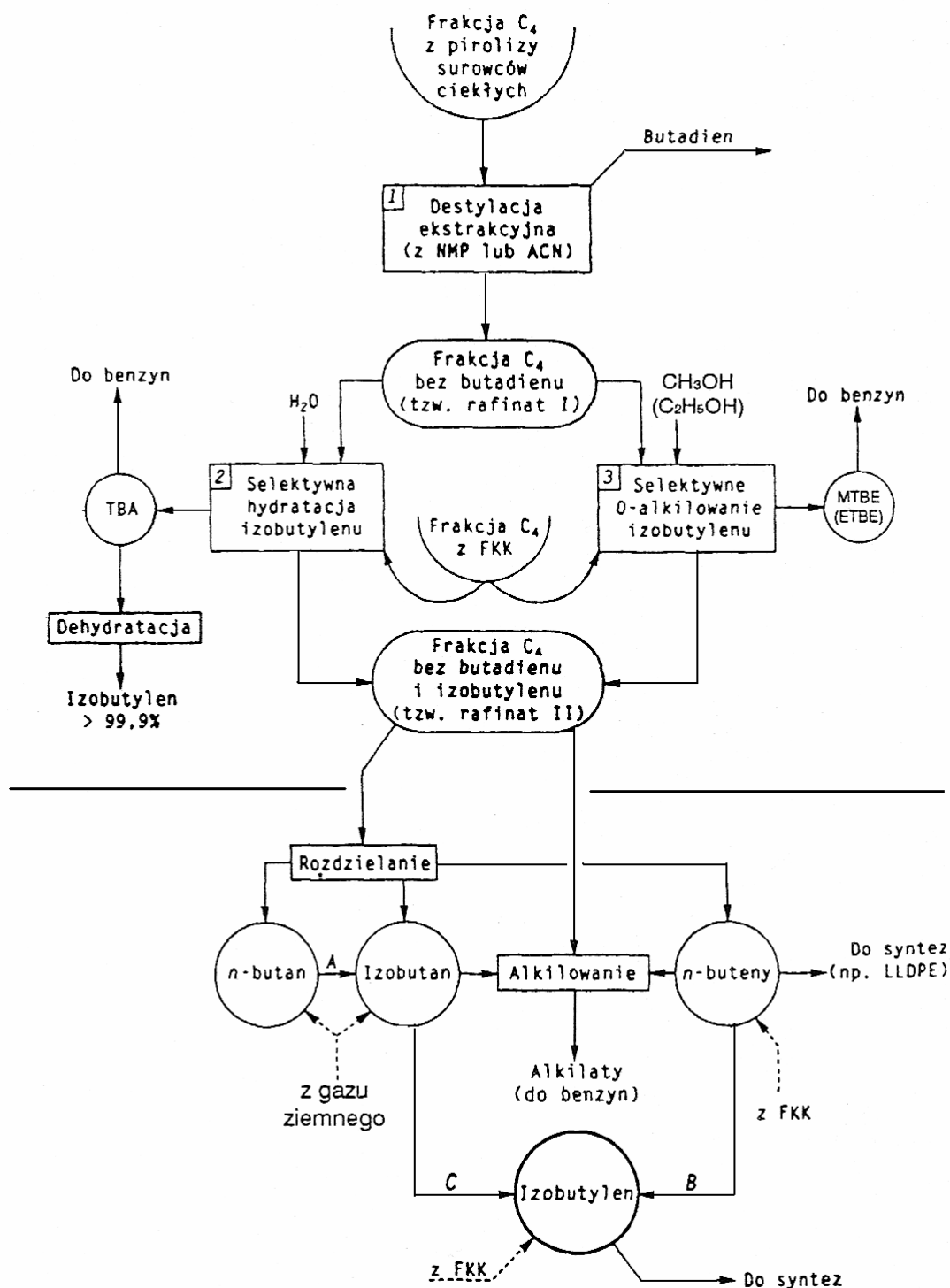
- W produkcji wysokooktanowych komponentów benzyn podstawowymi surowcami są:
- niższe olefiny – propylen i n-buten stosowane w procesach alkilowania i polimeryzacji,
  - izobutylen stosowany do produkcji MTBE i TBA.

### **Dlaczego węglowodory $C_4$ są ważne przy produkcji benzyn bezołowiowych wysokooktanowych nowej formuły?**

Dużą rolę, jako źródła surowców olefinowych dla instalacji wytwarzających ważne syntetyczne komponenty benzyn wysokooktanowych (alkilaty, MTBE, ETBE, TBA), są frakcje węglodorów  $C_4$  otrzymywanych w procesie FKK i pirolizy, a w szczególności izobutylen.

### **Niedobory izobutyleny w rafineriach można zmniejszyć poprzez:**

- udoskonalanie technologii fluidalnego krakingu katalitycznego na katalizatorach zawierających zeolity z ukierunkowaniem na dalsze zwiększanie wydajności propylenu, izobutyleny i n-butenów,
- rozbudowę schematów rafinerii, polegającą na uruchomieniu instalacji izomeryzacji n-butenów zintegrowanych z instalacjami syntezy eterów alkilowych (B rys. 4),
- wytwarzanie izobutyleny z butanu zawartego w gazach rafineryjnych (A+C rys. 4).



Rys. 4 Schemat ideowy przeróbki frakcji C4 z pirolizy i FKK [8]

A – izomeryzacja n-butanu, B – izomeryzacja n-butenów, C – odwodornienie izobutanu, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH – bioetanol otrzymany metodą fermentacji, \* – benzyny ciężkiej, lekkiego oleju, gazu płynnego

Wprowadzenie ze względów ekologicznych przepisów ostro limitujących w benzynach wysokooktanowych zawartości ołowiu, siarki, benzenu oraz innych węglowodorów aromatycznych jednopierścieniowych spowodowało wprowadzenie w ich miejsce określoną (też limitowaną) porcję syntetycznych komponentów wysokooktanowych.

**Zasadniczymi komponentami benzyny są produkty:**

- reformingu,
- krakingu,
- hydrokrakingu,
- izomeryzacji,
- alkilacji,
- polimeryzacji,
- destylacji pierwotnej,
- komponenty tlenowe.

**Tabela 6.** Proporcje komponentów w benzynie konwencjonalnej i reformułowanej w USA [7]

Komponenty	Skład, [% V/V]	
	Konwencjonalna	Reformułowana
Benzyna pierwotna	5,5	3,5
Produkty:		
– reformingu	40,3	24,6
– krakingu	33,0	28,1
– alkilacji	9,4	16,5
– polimeryzacji	1,0	1,4
– izomeryzacji	5,5	11,6
– hydrokrakingu	1,9	3,5
Etery alkilowe	3,4	10,8
<b>Łącznie</b>	<b>100,0</b>	<b>100,0</b>

Aktualnie podstawowymi komponentami tlenowymi (nazywane również **tlenowymi zamiennikami tetraetylu ołowiu TEO w benzynie**) są:

1) alkohole:

- metanol (MeOH) – alkohol metylowy o wzorze chemicznym –  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,
- etanol (EtOH) – alkohol etylowy o wzorze chemicznym –  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,
- izopropanol (IPA) – alkohol izopropylowy o wzorze chemicznym –  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ ,
- izobutanol (IBA) – alkohol izobutyłowy o wzorze chemicznym –  $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ ,
- tert butanol (TBA) – alkohol izobutyłowy III-rzędowy o wzorze chemicznym –  $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$

2) etery:

- eter metylo-tert-butyłowy – oznaczamy skrótem: MTBE,
- eter etylo-tert-butyłowy – oznaczamy skrótem: ETBE,
- eter metylo-tetr-amyłowy – oznaczamy skrótem: TAME,
- eter diizopropylowy – oznaczany skrótem: DIPE.



**Tabela 7.** Podstawowe właściwości wybranych tlenowych komponentów benzyny [7]

Parametr	Alkohole			Etery		
	MeOH	EtOH	TBA	MTBE	ETBE	TAME
<b>Gęstość, g/cm<sup>3</sup></b>	0,796	0,794	0,791	0,743	0,744	0,770
<b>Indeks oktanowy (R+M)/2</b>	108	115	101	110	110	105
<b>RVP, kPa</b>	32	17	9	54	26,9	10
<b>RVP zmieszania, kPa</b>	420	127	70	56	28	10,6
<b>Rozpuszczalność w wodzie, % m/m</b>	nieogr.	nieogr.	nieogr.	4,8	1,2	0,6
<b>Temperatura wrzenia, °C</b>	65	77,8	82,8	55,2	72	86,1
<b>Zawartość tlenu, % m/m</b>	49,9	34,7	21,6	18,2	15,7	15,7
<b>Powietrze: paliwo m/m (teor.)</b>	6,45	8,97	11,1	11,7	–	12,1
<b>Wartość opałowa (dolna), MJ/kg</b>	20	27	33,2	35,1	–	39,5
<b>Reaktywność atmosferyczana*</b>	1,0	3,4	1,1	2,6	8,1	7,9
<b>Zawartość w benzynie, % v/v (maks.)**</b>	3***	5****	7	10-15	10-15	10-15

\* stała szybkość reakcji komponentu z rodnikami hydroksylowymi

\*\* wg Dyrektywy 85/536/EEC

\*\*\* należy stosować solubilizator

\*\*\*\* stosowanie solubilizatora może być konieczne

### **Funkcje eterów w komponowaniu benzyn**

- obniżają stężenie węglowodorów nienasyconych w gotowej benzynie, co pozwala na zwiększenie udziału w benzynie takich komponentów, jak benzyna z instalacji krakingu katalitycznego,
- niska prężność par eterów obniża prężność par benzyny, dzięki czemu zmniejszana jest emisja lotnych związków organicznych,
- temperatura wrzenia eterów odpowiada wymaganiom jakościowym,
- posiadają najwyższą liczbę oktanową, dzięki czemu mogą zastąpić część reformatu, obniżając z jednej strony zawartość węglowodorów aromatycznych poprzez ich rozcieńczanie, a z drugiej zaś utrzymując liczbę oktanową benzyny na wysokim poziomie,

**Tabela 8** Właściwości MON i RON dla wybranych eterów stosowanych do komponowania paliw [praca własna]

Właściwość	MTBE eter metylo-tert-butyłowy	ETBE eter etylo-tert-butyłowy	TAME eter metylo-tetr-amyłowy
Liczba oktanowa RON	112-130	128	106-116
Liczba oktanowa MON	97-116	102	95-106

- etery praktycznie nie zawierają związków siarki i poprzez rozcieńczanie pozostałych komponentów przyczyniają się do obniżenia zawartości siarki w benzynie,
- powodują niski Wskaźnik Własności Jezdnych (poniżej 820). Jest to wielkość opisująca szybkość odparowania benzyny w czasie nagrzewania się zimnego silnika i nie powinna być wyższa niż 1200, w przeciwnym przypadku spalanie benzyny jest nieefektywne, osiągi silnika są słabe, a emisja węglowodorów wysoka.

### Rola alkoholi w komponowaniu benzyn

- Metanol (biometanol – wytwarzany z biomasy) dodawany do benzyn w czystej postaci lub w postaci MTBE. Zwiększa liczbę oktanową podczas jego spalania zapotrzebowanie tlenu w porównaniu z innymi komponentami jest małe.
- Bioetanol (etanol), jest on podobnie jak MTBE, masowo stosowanym komponentem. Dodatek alkoholu do paliwa powoduje wzrost jego ceny. Jest to jedyna bariera szerokiego wykorzystywania możliwości produkcyjnych etanolu i możliwości instalacji służących do komponowania benzyn w oparciu o etanol. Stosowanie bioetanolu spowodowało dynamiczny rozwój jego produkcji, a tym samym:
  - może sprzyjać stabilizacji produkcji rolnej,
  - zwiększa dochody rolników,
  - normuje ceny na produkty rolne,
  - powoduje zwiększenia zatrudnienia w rolnictwie.

**Tabela 9.** Produkcja bioetanolu z różnych roślin [opracowanie własne]

	Ilość surowca potrzebna do produkcji EtOH		Plonowanie surowca	Wydajność EtOH silnikowego	
	kg/100 l	kg/t	t/ha	l/ha	t/ha
Pszenica	298	3636	7	2429	1,925
Buraki	992	12500	66	6650	5,28
Ziemniaki	794	10000	35	4410	3,5

**Bioetanol** dodawany jest do paliw w postaci czystej lub przetworzonej jako ETBE. Wysoka zawartość wagowa tlenu w związku przyczynia się do obniżenia emisji CO o około 15–30%, zwiększa liczbę oktanową, ułatwia uzyskanie mocy i pełnego spalania (mniejsze dymienie). Zastosowanie mieszanek benzyn z bioetanolem obniża ilość SO<sub>2</sub> w otaczającym powietrzu o około 30%, dzięki polepszeniu procesów spalania paliw w silnikach (wyższe temperatury i ciśnienia) w porównaniu z benzynami standardowymi. Jedna tona bioetanolu zużyta w transporcie zmniejsza emisję CO<sub>2</sub> o około 2,3 tony. Jest to surowiec odnawialny. Coraz szersze stosowanie odnawialnych źródeł energii, do których należy bioetanol, pozwala redukować zużycie paliw kopalnych, których zasoby są ograniczone.

## 4.2.2. Pytania sprawdzające

Odpowiadając na pytania, sprawdzisz, czy jesteś przygotowany do wykonania ćwiczeń.

1. Jakie są naftowe i syntetyczne komponenty benzyn?
2. Które z komponentów zwiększają liczbę oktanową?
3. Jakie są normy zawartości w benzynach wysokooktanowych alkoholi, eterów oraz tlenu związanego w związkach organicznych w Polsce?
4. Dlaczego stosowanie wysokooktanowych komponentów benzyn jest korzystne dla środowiska?
5. Jaka jest dopuszczalna zawartość ołowiu, siarki oraz benzenu w benzynach w Polsce?
6. Które ze składników do benzyn muszą być limitowane i dlaczego?
7. W jaki sposób rafinerie zmniejszają zawartość benzenu w komponentach naftowych?
8. Dlaczego niezbędna jest instalacja komputerowego sterowania komponowania benzyn w rafineriach?
9. Dlaczego do regulacji i sterowania wielkością strumieni masy poszczególnych komponentów wprowadzanych do procesu blendingu zastosowano technikę NIR?

## 4.2.3. Ćwiczenia

### Ćwiczenie 1

Wykonaj oznaczenie zawartości benzenu w benzynie na podstawie analizy normy badań PN-EN 238 : 2000 – Oznaczanie zawartości benzenu metodą spektrometrii w podczerwieni i dokonaj na jego podstawie oceny jakości badanej benzyny.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) zapoznać się z materiałem nauczania jednostki modułowej 331[31].Z4.10,
- 2) zapoznać się z normą PN-EN 238 : 2000,
- 3) zapoznać się z zasadą metody,
- 4) zaproponować kolejne etapy procesu analitycznego,
- 5) zaplanować potrzebny sprzęt i odczynniki,
- 6) ustalić zasady bhp obowiązujące podczas pracy na podstawie Kart charakterystyk substancji niebezpiecznej i preparatu niebezpiecznego odczynników stosowanych podczas oznaczenia,
- 7) wykonać oznaczenie,
- 8) obliczyć zawartość benzenu w badanej benzynie,
- 9) dokonać oceny jakości paliwa w odniesieniu do aktualnego Rozporządzenia Ministra Gospodarki i Pracy Dz. 2005 nr 216 poz.1825 z dnia 19 października 2005 r w sprawie wymagań jakościowych dla paliw ciekłych z późniejszymi zmianami,
- 10) zaprezentować wykonanie ćwiczenia,
- 11) dokonać oceny poprawności wykonanego ćwiczenia.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- materiał nauczania jednostki modułowej 311[31].Z3.03,
- norma PN-EN 238 : 2000,
- aktualne Rozporządzenie Ministra Gospodarki i Pracy w sprawie wymagań jakościowych dla paliw ciekłych,
- Karty charakterystyk substancji niebezpiecznej i preparatu niebezpiecznego dla odczynników używanych podczas oznaczenia.

## Ćwiczenie 2

Wprowadzając do benzyny wysokooktanowej EtOH, TBA i MTBE w maksymalnej ilości przewidzianej w normie (załącznik), oblicz, czy nie została przekroczona zawartość procentowa [m/m] wprowadzonego tlenu.

### Załącznik

Dane fizykochemiczne alkoholi i eterów

Parametr	Alkohole			Etery		
	MeOH	EtOH	TBA	MTBE	ETBE	TAME
Gęstość, g/cm <sup>3</sup>	0,796	0,794	0,791	0,743	0,744	0,770
Zawartość tlenu, % m/m	49,9	34,7	21,6	18,2	15,7	15,7

Wymagania jakościowe dla benzyn silnikowych stosowanych w pojazdach wyposażonych w silniki z zapłonem iskrowym obowiązujące w Polsce z dnia 19.10.2005 r.

Parametr	Jednostki	Zakresy	
		minimum	maksimum
Badawcza liczba oktanowa, RON		95,0	–
Zawartość tlenu	%(m/m)	–	2,7
Zawartość związków organicznych zawierających tlen:			
– metanol, wymagany stabilizator	%(V/V)	–	3
– etanol, stabilizator może być potrzebny	%(V/V)	–	5
– alkohol izopropylowy	%(V/V)	–	10
– alkohol tert-butylowy	%(V/V)	–	7
– alkohol izobutylowy	%(V/V)	–	10
– etery (z 5 lub więcej atomami węgla w cząsteczce)	%(V/V)	–	15
Inne związki organiczne zawierające tlen <sup>1)</sup>	%(V/V)	–	10

<sup>1)</sup> Inne mono-alkohole i etery o temperaturze końca destylacji nie wyższej niż temperatura końca destylacji określona w normie PN-EN 228:2003.

### Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) zapoznać się z materiał nauczania jednostki modułowej 331[31].Z4.10,
- 2) zapoznać się z załącznikami,
- 3) wykonać obliczenia,
- 4) sformułować wnioski,

- 5) zaprezentować wykonanie ćwiczenia,
- 6) dokonać oceny poprawności wykonanego ćwiczenia.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- materiał nauczania jednostki modułowej 311[31].Z3.03,
- załącznik – wymagania jakościowe dla benzyn silnikowych,
- kalkulator.

### Ćwiczenie 3

Wykonaj schemat ideowy zasilania instalacji komponowania benzyn strumieniami różnych komponentów naftowych i syntetycznych.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) zapoznać się z obowiązującymi na terenie oddziału komponowania benzyn przepisami bhp i stosować się do nich,
- 2) pobrać od nauczyciela instrukcję i kartę obserwacji,
- 3) zebrać informacje o rodzaju produkowanej benzyny,
- 4) zebrać informacje o składnikach naftowych i komponentach syntetycznych benzyn,
- 5) ustalić które z komponentów zwiększają liczbę oktanową,
- 6) zapoznać się z instalacją komputerowo sterowanego procesu komponowania benzyn,
- 7) zebrać informacje o stosowanych urządzeniach do regulacji i sterowania wielkością strumieni masy poszczególnych komponentów,
- 8) przygotować schemat ideowy procesu komponowania zgodnie z zasadami podanymi przez nauczyciela,
- 9) wyjaśnić złożoność technologiczną procesu komponowania benzyn wysokooktanowych z kilkunastu strumieni składników naftowych i syntetycznych,
- 10) zaprezentować wyniki pracy w postaci sprawozdania z dołączonym schematem ideowym zasilania instalacji komponowania benzyn strumieniami różnych komponentów naftowych i syntetycznych.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- karta obserwacji,
- instrukcja dla ucznia.

#### 4.2.4. Sprawdzian postępów

<b>Czy potrafisz:</b>	<b>Tak</b>	<b>Nie</b>
1) wyjaśnić, na czym polega proces komponowania benzyn wysokooktanowych?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
2) wymienić składniki naftowe i komponenty syntetyczne benzyn?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
3) wymienić zamienniki „tlenowe” tetraetylu ołowiu?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
4) uzasadnić celowość stosowania tlenowych zamienników TEO ze względu na ochronę środowiska?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
5) scharakteryzować działania podejmowane przez rafinerie w celu ograniczania ilości benzenu w komponentach benzyn?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
6) scharakteryzować złożoność technologiczną procesu komponowania benzyn wysokooktanowych z kilku różnych strumieni składników naftowych i syntetycznych?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
7) wyjaśnić konieczność stosowania instalacji komputerowo sterowanego komponowania benzyn w rafineriach?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

## 4.3. Wpływ benzyn i komponentów na środowisko

### 4.3.1 Materiał nauczania

Benzyny silnikowe stanowią zagrożenie dla środowiska podczas ich wytwarzania, transportu, magazynowania, dystrybucji i użytkowania. Do organizmów żywych mogą dostawać się przez układ oddechowy, pokarmowy lub przez skórę.

Do najważniejszych źródeł skażenia środowiska przez substancje ropopochodne należą:

- instalacje wydobywcze ropy naftowej,
- rafinerie przetwarzające ropę naftową,
- urządzenia do dystrybucji i magazynowania paliw,
- środki transportu surowców, produktów i odpadów rafineryjnych,
- nieodpowiednie gromadzenie i zagospodarowanie zużytych olejów i smarów,
- nieszczelne rurociągi,
- wycieki paliw, występujące podczas kolizji pojazdów.

Skażenie środowiska produktami naftowymi powoduje zanieczyszczenie wód powierzchniowych i ziemnych oraz gruntu. Zanieczyszczenie może mieć charakter:

- pierwotny, np.: wycieki, rozlewy paliw,
- wtórny: rozprzestrzenianie się zanieczyszczeń z miejsc skażonych do wód ziemnych, rozprzestrzenianie się zanieczyszczeń powstałych ze spalania np. benzyn.

Oddziaływaniem pośrednim są emisje do atmosfery produktów spalania benzyn:

- CO<sub>2</sub>,
- CO,
- SO<sub>2</sub>,
- tlenków azotu NO<sub>x</sub>,
- związków ołowiu,
- niespalonych węglowodorów i produktów niecałkowitego spalania węglowodorów, np.: formaldehydu, aldehydu octowego, butadienów, wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA).

**Tlenek siarki(IV)** atakuje najczęściej drogi oddechowe i struny głosowe. Wdychanie SO<sub>2</sub> powoduje skurcze oskrzeli. Długotrwałe oddychanie powietrzem z zawartością SO<sub>2</sub>, nawet w niskich stężeniach, powoduje uszkodzenie dróg oddechowych, prowadzące do nieżytych oskrzeli, częste przypadki tego schorzenia stwierdzono w badaniach epidemiologicznych mieszkańców miast o zanieczyszczonym powietrzu. Tlenek siarki(IV), po wnikięciu w ściany dróg oddechowych, przenika do krwi i dalej do całego organizmu; kumuluje się w ściankach tchawicy i oskrzelach oraz wątrobie, śledzionie, mózgu i węzłach chłonnych. Duże stężenie SO<sub>2</sub> w powietrzu może prowadzić do zmian w rogówce oka.

**Tlenek węgla(II)** jest niezwykle groźny, ponieważ powoduje ciężkie zatrucia, a nawet śmierć organizmu. Przy zatruciach (zaczadzeniu) CO jest pochłaniany przez płuca, skąd przenika do krwi i łączy się trwale z hemoglobina, tworząc karboksyhemoglobinę, niezdolną do przenoszenia tlenu. Ponieważ powinowactwo CO do hemoglobiny jest ok. 300 razy większe niż tlenu, następuje gwałtowne obniżenie zawartości oksyhemoglobiny i w konsekwencji niedotlenienie organizmu (w szczególności mózgu i mięśnia sercowego). Objawami zatrucia tlenkami węgla są bóle i zawroty głowy, oszołomienie, duszności, nudności, wymioty, przyspieszony oddech, kołatanie serca, a w końcu utrata przytomności. Po zatruciach możliwe są powikłania, nerwobóle, uszkodzenie ośrodkowego układu nerwowego, zmiany w czynnościach płuc i serca. Toksyczne działanie tlenku węgla na człowieka zależy od stężenia w powietrzu i czasu działania.

Toksyczność **tlenków azotu** jest różna, np. NO<sub>2</sub> jest czterokrotnie bardziej toksyczny niż NO. Toksyczne działanie dwutlenku azotu polega na ograniczaniu dotlenienia organizmu; obciąża on zdolności obronne ustroju na infekcje bakteryjne. NO<sub>2</sub> działa drażniąco na oczy i drogi oddechowe, jest przyczyną zaburzeń w oddychaniu, powoduje choroby alergiczne, m.in. astmę - szczególnie u dzieci mieszkających w miastach narażonych na smog. Zarówno NO, jak i NO<sub>2</sub> są prekursorami powstających w glebie rakotwórczych i mutagennych nitrozoamin.

Ołów jest trucizna ogólnoustrojowa, działa szkodliwie na układ nerwowy, nerki, a także może powodować bezpłodność. Wpływa hamująco na rozwój psychiczny dzieci, może wywoływać uszkodzenia mózgu.

**Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA)** wywołują ostre i przewlekłe zatrucia. W grupie węglowodorów aromatycznych duże zagrożenie stanowią benzopiren, ze względu na właściwości rakotwórcze.

**Pyły** bezpośrednio oddziaływanie pyłów zależy od wielkości cząsteczek. Niebezpieczne są pyły najdrobniejsze o wielkości cząstki do 5 mikrometrów, które z łatwością przenikają do większości organizmów. U ludzi osiadają na ściankach pęcherzyków płucnych i utrudniają wymianę gazową. Powodują podrażnienie naskórka i śluzówki, zapalenia górnych dróg oddechowych; wywołują choroby oczu, choroby alergiczne, astmę a także ciężkie schorzenia, jak pylica płuc oraz nowotwory płuc, gardła, krtani. Niektóre z wymienionych chorób mogą być powodowane obecnością w pyłach metali ciężkich i węglowodorów.

Emitowane węglowodory, reagując z tlenkami azotu oraz innymi składnikami atmosfery tworzą troposferyczny ozon. Powstający w wyniku niepełnego spalania węglowodorów aromatycznych CO przyczynia się do powstania „smogu komunikacyjnego”. Transport samochodowy w dużych miastach jest źródłem emisji 80% CO, 50% tlenków azotu i 33% węglowodorów. [7]

### **Skutki rozlewu paliwa**

Rozlane paliwo wnika w grunt pod wpływem działania sił ciężkości, sił kapilarnych i adsorpcyjnych. Migracja węglowodorów zachodzi w pionie i w poziomie w zależności od przepuszczalności gruntu. Jeżeli grunt jest dobrze przepuszczalny, migracja zachodzi głównie w pionie. Dzieje się tak do momentu osiągnięcia poziomu wód podziemnych, wtedy następuje migracja w poziomie, która jest bardziej niebezpieczna ze względu na możliwość skażenia wód podziemnych, która często stanowi źródło wody pitnej. Analizy rozprzestrzeniania zanieczyszczeń naftowych w gruntach wskazują, że aż 80% wszystkich zanieczyszczeń stanowią węglowodory aromatyczne, które przemieszczają się ze strefy rozlania na powierzchni ziemi do wód gruntowych i poziomych. Dzieje się tak, ponieważ węglowodory aromatyczne w porównaniu z parafinami i węglowodorami naftenowymi cechują się najwyższą rozpuszczalnością w wodzie.

Szybkość migracji benzyny przez grunt jest 6 do 10 razy większa w porównaniu do wody.

Wśród składników benzyny są składniki:

- obojętne lub w znikomym stopniu szkodliwe dla środowiska i zdrowia człowieka tj. węglowodory nasycone, woski, parafiny,
- związki toksyczne, np.: benzen i inne węglowodory aromatyczne, ołów.

Chcąc ograniczyć rozmiary skażenia środowiska na skutek rozlewu paliwa stosuje się sorbenty, które zabezpieczają miejsca skażenia przed jego powiększeniem, a następnie pozwalają systematycznie usunąć czynnik zanieczyszczający.



### **Wpływ hermetyzacji rozlewu benzyn na środowisko**

Napełnienie pustego baku samochodowego o pojemności 50 litrów na stacji benzynowej bez hermetycznych dystrybutorów powoduje wyparcie do atmosfery 50 litrów gazu nasyconego węglowodorami. Ilość ta odpowiada około 0,3 litra paliwa.

Hermetyzacja procesu dystrybucji benzyn i innych paliw płynnych ma na celu:

- ograniczenie ilości szkodliwych par produktów naftowych wydostających się do środowiska,
- ochronę zdrowia mieszkańców oraz zdrowia i bezpieczeństwa pracowników.

### **Wpływ komponentów benzyn na środowisko**

W skład benzyn oprócz węglowodorów wchodzi szereg dodatków, które poprawiają właściwości użytkowe. Nawet, jeśli ilość dodatków nie przekracza kilku procent masowych, to jednak są to ilości znaczące z punktu widzenia ochrony środowiska przed skażeniem. Ilość ta jest porównywalna z ilością czynnego składnika w środkach ochrony roślin, znanych z wysokiego stopnia toksyczności.

**Metanol.** Dodawanie go w czystej postaci do benzyn jest ograniczone (ze względu na wyniki najnowszych badań), ponieważ mieszanina benzyny z metanolem tworzy związki kancerogenne, zwiększając liczbę emitowanych do środowiska węglowodorów aromatycznych.

**MTBE.** Powoduje zwiększenie emisji aldehydów z silników benzynowych. Ma niski próg wykrywalności węchowej. Ponieważ ma 10-krotnie większą rozpuszczalność w wodzie, rozlany na powierzchni ziemi rozprzestrzenia się po niej razem z wodą bardzo szybko. Może przedostawać się do źródeł wody pitnej. U ludzi pijących wodę zanieczyszczoną MTBE na poziomie 100 ppm powoduje bóle głowy, kłopoty z oddychaniem nudności, zmienia smak wody. MTBE zawarty w powietrzu w stężeniu 100 ppm powoduje mdłości, bóle głowy, podrażnienie oczu i dróg oddechowych. Na tej podstawie MTBE został zaliczony do związków trzeciej kategorii szkodliwości, podobnie jak kofeina. W przypadku nieszczelności lub skorodowania zbiorników z benzyną skażony obszar ziemi benzyny z MTBE jest dużo większy niż benzyny bez MTBE. Zagrożenie zanieczyszczeniem wód podziemnych MTBE są dużo mniejsze, jeżeli stosuje się zbiorniki benzynowe dwupłaszczowe zaopatrzone w detektory wycieków benzyn. [6]

**ETBE.** W odróżnieniu od MTBE ma wysoki próg wykrywalności węchowej, jest lepiej biodegradowalny, ma niższą prężność par, ma jednak wyższy potencjał ozonotwórczy i mało znana jest jego toksyczność.

### **4.3.2. Pytania sprawdzające**

Odpowiadając na pytania, sprawdzisz, czy jesteś przygotowany do wykonania ćwiczeń.

1. Jakie są źródła skażenia środowiska przez produkty przemysłu naftowego?
2. Jakie zanieczyszczenia środowiska gruntowo-wodnego powodują benzyny?
3. Jakie zanieczyszczenia powietrza są spowodowane przez spalanie benzyny?
4. Jakie są skutki rozlewu benzyn?
5. W jaki sposób możemy ograniczać zanieczyszczenia środowiska na skutek rozlewu benzyny?
6. W jaki sposób stacje benzynowe wpływają na środowisko?
7. W jaki sposób komponenty benzyn wpływają na środowisko?

### 4.3.3. Ćwiczenia

#### Ćwiczenie 1

Wyszukaj informacje na temat szkodliwości benzyn wysokooktanowych w zależności od rodzajów komponentów.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) wybrać rodzaj benzyny,
- 2) odszukać w Internecie Kartę charakterystyki substancji niebezpiecznej i preparatu niebezpiecznego wybranej benzyny,
- 3) odszukać informacje dotyczące składu wybranej benzyny,
- 4) przewidzieć zagrożenia wynikające dla środowiska w przypadku niezamierzonego uwolnienia do środowiska,
- 5) przewidzieć zagrożenia wynikające dla człowieka w przypadku niezamierzonego uwolnienia do środowiska,
- 6) zaprezentować wykonane ćwiczenie.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- komputer z dostępem do Internetu,
- Karty charakterystyki substancji niebezpiecznej i preparatu niebezpiecznego.

#### Ćwiczenie 2

Oceń sposoby wykorzystania wysokooktanowych benzyn bezołowiowych w technice i w życiu codziennym.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) zapoznać się z materiałem nauczania jednostki modułowej 331[31].Z4.10,
- 2) wyszukiwać informacje o możliwości wykorzystania benzyn bezołowiowych w technice i życiu codziennym,
- 3) scharakteryzować podstawowe parametry jakościowe benzyn w zależności od jej sposobu wykorzystania,
- 4) zaprezentować wykonanie ćwiczenie.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- materiał nauczania jednostki modułowej 311[31].Z4.10,
- literatura do jednostki modułowej 311[31].Z3.03,
- dostęp do komputera połączonego z Internetem.

### 4.3.4. Sprawdzian postępów

**Czy potrafisz:**

- |   | <b>Tak</b>               | <b>Nie</b>               |
|---|--------------------------|--------------------------|
| 1) określić wpływ stosowania benzyn na środowisko?  | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| 2) określić wpływ komponentów benzyn na środowisko? | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |

## 5. SPRAWDZIAN OSIĄGNIĘĆ

### INSTRUKCJA DLA UCZNIĄ

1. Przeczytaj uważnie instrukcję.
2. Podpisz imieniem i nazwiskiem kartę odpowiedzi.
3. Zapoznaj się z zestawem zadań testowych.
4. Test zawiera 20 zadań wielokrotnego wyboru o różnym stopniu trudności. W każdym zadaniu tylko jedna odpowiedź jest prawidłowa.
5. Udzielaj odpowiedzi tylko na załączonej karcie odpowiedzi, stawiając w odpowiedniej rubryce znak X. W przypadku pomyłki należy błędną odpowiedź zaznaczyć kółkiem, a następnie ponownie zakreślić odpowiedź prawidłową.
6. Pracuj samodzielnie, bo tylko wtedy będziesz miał satysfakcję z wykonanego zadania.
7. Kiedy udzielenie odpowiedzi będzie Ci sprawiało trudność, wtedy odłóż jego rozwiązanie na później i wróć do niego, gdy zostanie Ci czas wolny.
8. W czasie pracy możesz korzystać z kalkulatora do wykonywania niezbędnych obliczeń.
9. Na rozwiązanie testu masz 45 min.

Powodzenia

### ZESTAW ZADAŃ TESTOWYCH

1. Składnikami naftowymi benzyn wysokooktanowych są
  - a) olefiny.
  - b) etanol.
  - c) metanol.
  - d) tetraetył ołowiu.
2. Benzyny reformułowane, to
  - a) benzyny etylizowane.
  - b) benzyny nowej formuły.
  - c) biometanol.
  - d) biodiesel.
3. Ze względu na szybkość migracji w środowisku glebowo-wodnym jednego ze składników benzyn nowej formuły i możliwość skażenia wód gruntowych w przypadku niekontrolowanego wycieku ograniczono jego ilość w paliwie. Komponentem tym jest
  - a) EtOH.
  - b) TAME.
  - c) MTBE.
  - d) MeOH.
4. Zawartość procentowa (m/m) tlenu w etanolu wynosi
  - a) 49,9%.
  - b) 15,7%.
  - c) 34,7.
  - d) 21,6%.

5. Substratami do produkcji ETBE są
  - a) izobutylen i bioetanol.
  - b) izobutylen i metanol.
  - c) 2-metylobuten i metanol.
  - d) 2-metylobuten i bioetanol.
  
6. Jednym ze składników współczesnych benzyn bezołowiowych są nafteny. Ze względu na budowę zaliczane są do:
  - a) węglowodorów alifatycznych.
  - b) węglowodorów nienasyconych.
  - c) węglowodorów aromatycznych.
  - d) węglowodorów cyklicznych.
  
7. W celu zmniejszenia szkodliwości benzyn na środowisko, zgodnie z aktualną normą, nie może być do nich dodawany
  - a) eter etylo-tetr-butylowy.
  - b) benzen.
  - c) tetraetył ołowiu.
  - d) cyklopentan.
  
8. Dodawanie antyutleniaczy do benzyn polepsza pracę silnika poprzez
  - a) zapobieganie tworzeniu się gum.
  - b) polepszenie liczby oktanowej benzyn.
  - c) redukują powstanie osadów w silniku.
  - d) zapobieganie obładzaniu silnika.
  
9. Gdy analizowana benzyna działa tak jak czysty izooktan, przyjmuje się liczbę oktanową równą 100. Izooktan, to
  - a) 2,3,4-trimetylopentan.
  - b) 2,2,4-trimetylopentan.
  - c) 2,3,3-trimetylopentan.
  - d) 2,2,3-trimetylopentan.
  
10. Indeks oktanowy jest to
  - a) połowa sumy liczby oktanowej i badawczej.
  - b) suma liczby oktanowej i badawczej.
  - c) różnica liczby oktanowej i badawczej.
  - d) połowa różnicy liczby oktanowej i badawczej.
  
11. Głównym źródłem obecności w spalinach samochodowych silnie kancerogenego benzenu- $\alpha$ -pirenu są
  - a) alkohole.
  - b) węglowodory aromatyczne.
  - c) parafiny.
  - d) węglowodory alifatyczne.

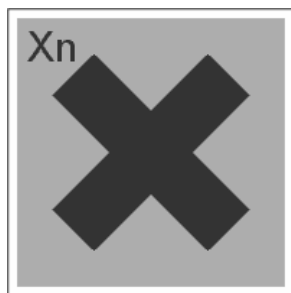
12. Dopuszczalna zawartość siarki w dniu 28.08.2009 roku w benzynie silnikowej sprzedawanej na stacjach w RP (zgodnie z założeniami obecnej normy) wyniesie

Tabela **Wymagania jakościowe dla benzyn silnikowych stosowanych w pojazdach wyposażonych w silniki z zapłonem iskrowym obowiązujące w Polsce z dnia 19.10.2005 r.**

Parametr	Jednostki	Zakresy <sup>1)</sup>	
		minimum	maksimum
Badawcza liczba oktanowa, RON		95,0	–
Motorowa liczba oktanowa, MON		85,0	–
Zawartość siarki	mg/kg mg/kg	– –	50 10 <sup>4)</sup>
Zawartość ołowiu	g/l	–	0,005

<sup>4)</sup> Od dnia 1 stycznia 2005 r. benzyna bezołowiowa o maksymalnej zawartości siarki 10 mg/kg powinna być dostępna na terytorium Rzeczypospolitej Polskiej w sposób równomierny geograficznie, umożliwiający swobodne poruszanie się pojazdów wymagających tego rodzaju paliwa. Od dnia 1 stycznia 2009 r. może być sprzedawana tylko benzyna o maksymalnej zawartości siarki 10 mg/kg.

- a) 50 mg/kg.  
b) 10 mg/kg.  
c) 50 µg/kg.  
d) 10 g/kg.
13. Na etykietach opakowań jednostkowych zawierających benzyny powinien być umieszczony symbol



oznacza on

- a) substancja łatwo palna.  
b) substancja lotna.  
c) substancja szkodliwa.  
d) substancja szkodliwa dla środowiska.

14. Zgodnie z Kartą charakterystyki preparatu niebezpiecznego – benzyna standardowa, w przypadku dużego pożaru na stacji benzynowej najlepiej zastosować

### 5. POSTĘPOWANIE W PRZYPADKU POŻARU

<b>Szczególne zagrożenia:</b>	Preparat wysoce łatwo palny. Pary z powietrzem tworzą mieszaniny wybuchowe. Zbiorniki narażone na działanie ognia lub wysokiej temperatury mogą eksplodować.
<b>Środki gaśnicze:</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• gaśnice pianowe, gaśnice płynowe z dodatkowym wodnym roztworem środka,</li> <li>• gaśnice proszkowe z proszkiem gaszącym ABC,</li> <li>• gaśnice proszkowe z proszkiem gaszącym BC,</li> <li>• woda rozproszona.</li> </ul>
<b>Zalecenia szczególne:</b>	<p>Ewakuować osoby postronne zgodnie z kierunkiem wiatru. Mały pożar gasić gaśnicą śniegową (CO<sub>2</sub>) lub proszkową (ABC lub BC), duży pożar gasić pianą lub w ostateczności rozproszonymi prądami wody.</p> <p><b>Uwaga:</b> Nie stosować zwartych strumieni wody na powierzchnię palącej się cieczy. Powoduje to rozrzucanie palącej się benzyny standardowej, a tym samym rozprzestrzenianie ognisk pożaru. Zbiorniki narażone na działanie ognia lub wysokiej temperatury chłodzić wodą, a w miarę możliwości usunąć z zagrożonego obszaru.</p>

- a) gaśnice pianowe.  
 b) gaśnice proszkowe ABC.  
 c) gaśnice proszkowe BC.  
 d) zwarty strumień wody.
15. Dopuszczalna zawartość alkoholi zawierających 4 atomy węgla w cząsteczce, w benzynach silnikowych stosowanych w pojazdach wyposażonych w silniki z zapłonem iskrowym, wynosi

Tabela 2. Wymagania jakościowe dla benzyn silnikowych stosowanych w pojazdach wyposażonych w silniki z zapłonem iskrowym obowiązujące w Polsce z dnia 19.10.2005 r.

Parametr	Jednostki	Zakresy <sup>1)</sup>	
		minimum	maksimum
Badawcza liczba oktanowa, RON		95,0	–
Motorowa liczba oktanowa, MON		85,0	–
Zawartość tlenu	%(m/m)	–	2,7
Zawartość związków organicznych zawierających tlen:			
– metanol, wymagany stabilizator	%(V/V)	–	3
– etanol, stabilizator może być potrzebny	%(V/V)	–	5
– alkohol izopropylowy	%(V/V)	–	10
– alkohol tert-butyłowy	%(V/V)	–	7
– alkohol izobutyłowy	%(V/V)	–	10

- a) 10% V/V.  
 b) 7% V/V.  
 c) 17% V/V.  
 d) 2,7% m/m.

16. Analizatory techniki refleksyjnej NIR stosowane do pomiarów wielkości strumieni masy poszczególnych komponentów wprowadzanych do procesów blendingu benzyn działają w zakresie
- ultrafioletu.
  - dalekiej podczerwieni.
  - bliskiej podczerwieni.
  - bliskiego ultrafioletu.
17. Do pierwotnych metod ograniczania emisji zanieczyszczeń powstających podczas spalania paliw, zaliczamy
- wzbogacanie paliw.
  - odpylanie spalin.
  - zastosowanie katalizatorów samochodowych.
  - zastosowanie skruberów.
18. Zanieczyszczenia powstające podczas spalania paliw i wywołujące zjawisko kwaśnych deszczy to
- WWA, tlenek węgla(IV).
  - tlenek siarki(IV), tlenek azotu(IV).
  - tlenek siarki(IV), butadieny.
  - WWA, tlenki siarki.
19. Aby zmniejszyć zawartość benzenu w benzynach, rafinerie w swoich procesach technologicznych wprowadziły proces hydroizomeryzacji frakcji C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> (prekursorów benzenu) reformatu. Hydroizomeryzacja polega na przeprowadzeniu benzenu w
- n-heksan.
  - izooktan.
  - metylocykloheptan.
  - metylocyklopentan.
20. Aby poprawić jakość benzyn reformułowanych w procesie komponowania, została ograniczona ilość produktów
- krakingu.
  - alkilacji.
  - polimeryzacji.
  - hydrokrakingu.

# KARTA ODPOWIEDZI

Imię i nazwisko.....

## Komponowanie wysokooktanowych benzyn bezołowiowych

Zakreśl poprawną odpowiedź.

Nr zadania	Odpowiedź				Punktacja
1	a	b	c	d	
2	a	b	c	d	
3	a	b	c	d	
4	a	b	c	d	
5	a	b	c	d	
6	a	b	c	d	
7	a	b	c	d	
8	a	b	c	d	
9	a	b	c	d	
10	a	b	c	d	
11	a	b	c	d	
12	a	b	c	d	
13	a	b	c	d	
14	a	b	c	d	
15	a	b	c	d	
16	a	b	c	d	
17	a	b	c	d	
18	a	b	c	d	
19	a	b	c	d	
20	a	b	c	d	
Razem:					



## 6. LITERATURA

1. Bogoczek R., Kociołek-Balawayer E.: Technologia chemii organicznej – surowce i półprodukty. Wydawnictwo Akademii Ekonomicznej, Wrocław 1992
2. Grzywa E., Molenda J.: Technologia podstawowych syntez organicznych. WNT, Warszawa 1995
3. Molenda J.: Technologia chemiczna. WSiP, Warszawa 1997
4. Skinder N.: Chemia a ochrona środowiska. WSiP, Warszawa 1995
5. Pytka-Gutowska E.: Ekologia z ochroną środowiska. Wydawnictwo Oświata, Warszawa 1996
6. Eter metylowo-tetr-butylowy (MTBE) w benzynach szkodzi środowisku. Grzyb R.: „Przemysł Chemiczny”, 80/5 2001
7. Kontrowersje wokół eteru metylo-tetr-butylowego jako komponentów benzyn. Surygała J.: „Przemysł Chemiczny” 81/2 2002
8. Modernizacje schematów rafinerii skutkujące poprawą jakości benzyn i olejów. Molenda J.: „Przemysł Chemiczny” 81/10 2002
9. Technologie zmniejszania zawartości benzenu w benzynach silnikowych. Borowiec Z.: „Przemysł Chemiczny” 81/4 2002
10. basf. Benzyny.pl
11. chemia.umcs.lublin.pl
12. www.mos.gov.pl
13. www.paliwa.pl