

K. KORNAZYŃSKI, R. KOPER, R. ŁACEK,
E. KRASOWSKI*, T. ĆWIKŁA*, J. WASILEWSKI*

**Pomiar zawartości węglowodorów
w spalinach silnika wysokoprężnego ciągnika
za pomocą spektrometru masowego**

WPROWADZENIE

Istotną cechą procesu spalania paliwa w silniku wysokoprężnym jest emisja niespalonych węglowodorów. Aby opracować optymalne parametry konstrukcyjne silnika należy dokładnie zbadać chemiczne i fizyczne mechanizmy tworzenia się tych związków i ich obecności w spalinach. Badania przeprowadzono w ramach tematu TMR/DS-2, za pomocą spektrometru masowego podwójnie ogniskującego będącego w posiadaniu Katedry Fizyki AR, we współpracy z Zakładem Pojazdów i Silników IMR.

Przedmiotem badań był silnik S-4002, który został zainstalowany na stanowisku dynamometrycznym. Próbkę spalin pobierana była do szklanego zbiornika (poj. ok. 0,3 l), który został wcześniej odpompowany do wysokiej próżni i wygrzany. Następnie wprowadzano je do źródła jonów spektrometru mas za pomocą układu dozującego.

SPALANIE PALIW W SILNIKU O ZAPŁONIE SAMOCZYNNYM

Podstawowym czynnikiem, który charakteryzuje spalanie paliwa w silniku wysokoprężnym jest samozapłon [2]. Wtrysk paliwa rozpoczyna się w chwili, gdy sprężone powietrze uzyska temperaturę ok. 900 K i ciśnienie ok. 3,5 MPa. Dlatego też sam proces spalania można podzielić na cztery okresy [1].

I. Okres opóźnienia zapłonu, który charakteryzuje się powstawaniem pierwszych ognisk samozapłonu oraz małą szybkością zachodzących reakcji utleniania, zmian ciśnienia i temperatury.

* Zakład Pojazdów i Silników IMR AR w Lublinie

II. Okres spalania przy quasi-stalej objętości, w której ogniska samozapłonu rozprzestrzeniają się po całej komorze spalania. Określany jest on mianem spalania kinetycznego, ponieważ charakteryzuje go gwałtowny przyrost ciśnienia i temperatury, co powoduje wybuchowe spalanie paliwa.

III. Okres spalania, przy quasi-stalym ciśnieniu, rozpoczyna się wtedy, gdy ciśnienie w cylindrze osiągnie swą najwyższą wartość i utrzyma się do końca spalania. Paliwo zapala się bezpośrednio po opuszczeniu rozpylacza i spalanie ma charakter dyfuzyjny.

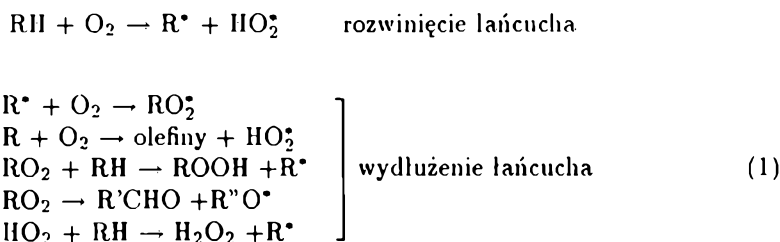
IV. Okres dopalania, tj. spalania przeciągającego się na suw rozprężania. Dopalenie jest źródłem poważnych strat energetycznych i powinno się go unikać [1,2].

Podstawowym czynnikiem zapewniającym prawidłowy przebieg spalania paliwa w silniku jest jego szybkie i dokładne wymieszanie z powietrzem. Podczas mieszania się stosunkowo chłodnego paliwa z gorącym powietrzem następuje rozluźnienie wiązań C-C oraz C-H węglowodorów wskutek działania wysokiej temperatury. Powoduje to rozpad cząsteczek, co ułatwia samozapłon oraz powstawanie reszt bogatych w węgiel reagujących z tlenem tylko w obecności katalizatora, którym jest para wodna powstająca przy spalaniu wodoru [8]. Przez oderwanie wodoru cząsteczka zostaje pozbawiona katalizatora i wraz ze wzrostem temperatury następuje lawinowy rozpad cząsteczek. W ten sposób powstaje charakterystyczny przebieg spalania w silniku wysokoprężnym, który polega na bardzo szybkim spalaniu wodoru i wolnym spalaniu węgla.

Stąd węglowodory znajdujące się w spalinach pochodzą z niecałkowitego spalania paliwa oraz z częściowego rozpadu w wysokiej temperaturze niektórych frakcji występujących w paliwie. Istotnym czynnikiem jest niedomiar tlenu w obszarach o stosunkowo niskiej temperaturze, tj. w pobliżu ścianek cylindra i komory spalania silnika, co prowadzi do emisji węglowodorów, tlenku węgla i sadzy.

Paliwem używanym do napędu silników wysokoprężnych jest olej napędowy będący frakcją ropy naftowej, której destylacja kończy się w temperaturze 350–400°C. Olej napędowy jest mieszaniną węglowodorów: parafinowych i izoparafinowych, nftenowych, aromatycznych oraz olefinowych [3,4] zawierających od 12 do 18 atomów węgla, które posiadają budowę łańcuchową [4,5].

Schematycznie reakcje rozpadu węglowodorów można przedstawić następująco:



gdzie R jest grupą alkilową np. CH₃, a RH ogólnie węglowodorem (gwiazdką został oznaczony rodnik).

W celu otrzymania widma masowego badanych spalin zastosowano podwójnie ogniskujący spektrometr mas wyposażony w źródło jonów z wiązką elektronową.

Energia elektronów w wiązce wynosiła 75 eV. W przypadku węglowodorów parafinowych pasmo macierzyste jest bardzo słabe. Obraz fragmentacji charakteryzują pęki pasm oddalone o 14 jednostek masy, gdzie najwyższe wierzchołki mas przedstawiają fragment C_nH_{2n+1} , któremu towarzyszą fragmenty C_nH_{2n} oraz C_nH_{2n-1} . Najwyższe pasma dają fragmenty C_3 i C_4 ($m/z = 43$ i 57) [7,8,9]. Widma rozgałęzionych węglowodorów nasyconych są podobne do widm związków o prostych łańcuchach, lecz musimy tu uwzględnić uprzywilejowaną fragmentację przy każdym rozgałęzieniu.

Fragmentacja pierścienia charakteryzuje się zazwyczaj utratą dwu atomów węgla jako C_2H_4 oraz C_2H_5 (masy 28 i 29). W przypadku alkenów (olefin) umiejscowienie podwójnego wiązania jest trudne ze względu na jego łatwą migrację we fragmentach. Podobnie jak związki nasycone posiadają one najwyższe pasma przy C_3 i C_4 , lecz w tych seriach pasma C_nH_{2n-1} oraz C_nH_{2n} są bardziej intensywne niż C_nH_{2n+1} .

Węglowodory aromatyczne (aryloalkilowe) posiadają w cząsteczce pierścień benzenowy, który stabilizuje jon dając wyraźne pasmo macierzyste. Najwyższe pasmo (często główne) przy $m/z = 91$ i 92 ($C_6H_5CH_2^+$) wskazuje na obecność alkilopodstawionego pierścienia benzenowego. Charakterystyczny pęk jonów, które są skutkiem rozerwania wiązania typu α i przegrupowań monoalkilobenzenów powstaje przy $m/z = 77$ ($C_6H_5^+$), 78 ($C_6H_6^+$) oraz 79 ($C_6H_7^+$). Jednym ze sposobów zwiększenia wysokości pasm macierzystych jest zmniejszenie energii elektronów jonizujących, prawie do potencjału powstawania pasm [8,9]. To powoduje zmniejszenie bezwzględnego natężenia wszystkich pasm, a zwiększenie natężenia pasma macierzystego względem innych pasm (także pasm fragmentacyjnych zanieczyszczeń).

WYNIKI POMIARÓW

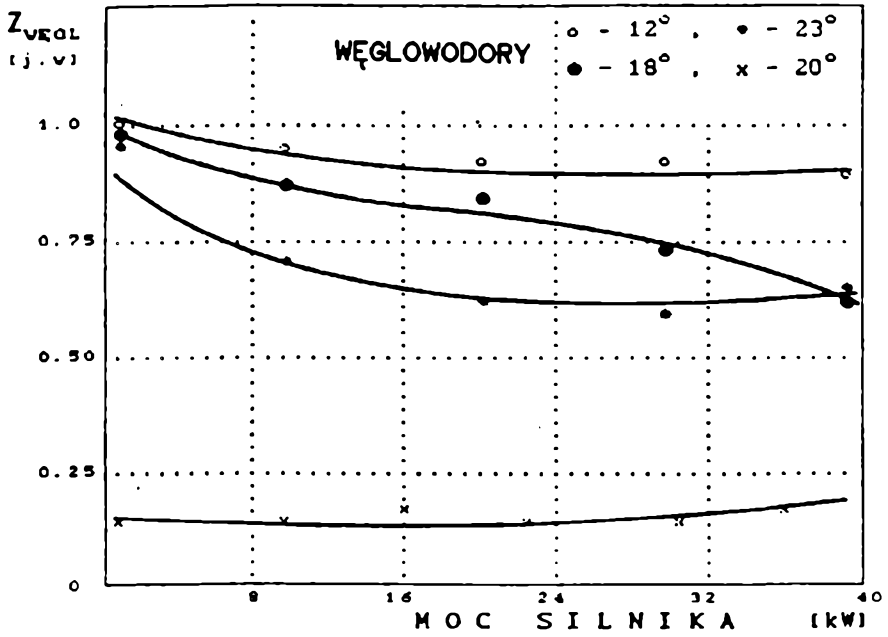
Wykresy (Ryc. 1, 2) sumarycznej zawartości węglowodorów (C_nH_m) zawartych w spalinach zostały przedstawione w jednostkach względnych. Jedność na tych wykresach odpowiada zawartości węglowodorów dla biegu jałowego silnika przy kącie wtrysku paliwa 12° . Wielkość ta została oszacowana na ok. 10 000 ppm.

Z wykresów tych wynika, że zawartość węglowodorów maleje wraz ze wzrostem mocy efektywnej silnika wysokoprężnego i temperatury spalin. Temperatura ta była mierzona na pomocą termopary, a prędkość obrotowa silnika wynosiła 1500 obr./min.

Dla wyznaczenia zawartości węglowodorów aromatycznych w spalinach porównano ich zawartość z dobrze określoną zawartością argonu w powietrzu. Pozwoliło to na określenie zawartości węglowodorów aromatycznych w analizowanych próbkach w jednostkach ppm (Ryc. 3, 4).

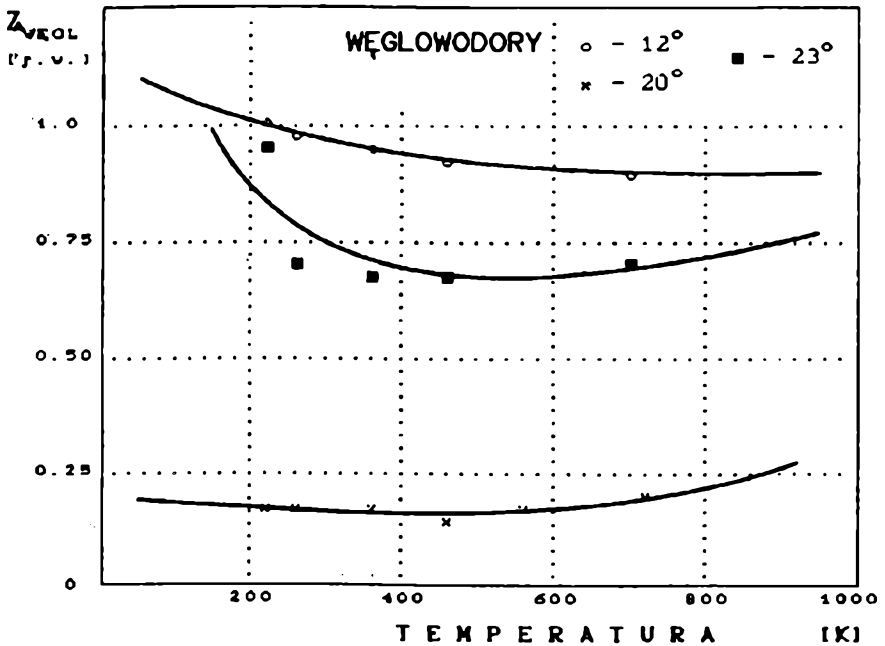
Widmo analizowanych węglowodorów jest bardzo złożone, stąd trudno odróżnić od siebie pasma odpowiadające alkanom, alkenom czy związkom cyklicznym. Niemniej jednak można stwierdzić istnienie pasm macierzystych tych grup związków w zakresie 150–180 j.m.a. Natomiast wyraźne linie odpowiadające związkom aromatycznym, które posiadając stabilizujący pierścień benzenowy dają wyraźne

ZAWARTOŚĆ WĘGLOWODORÓW

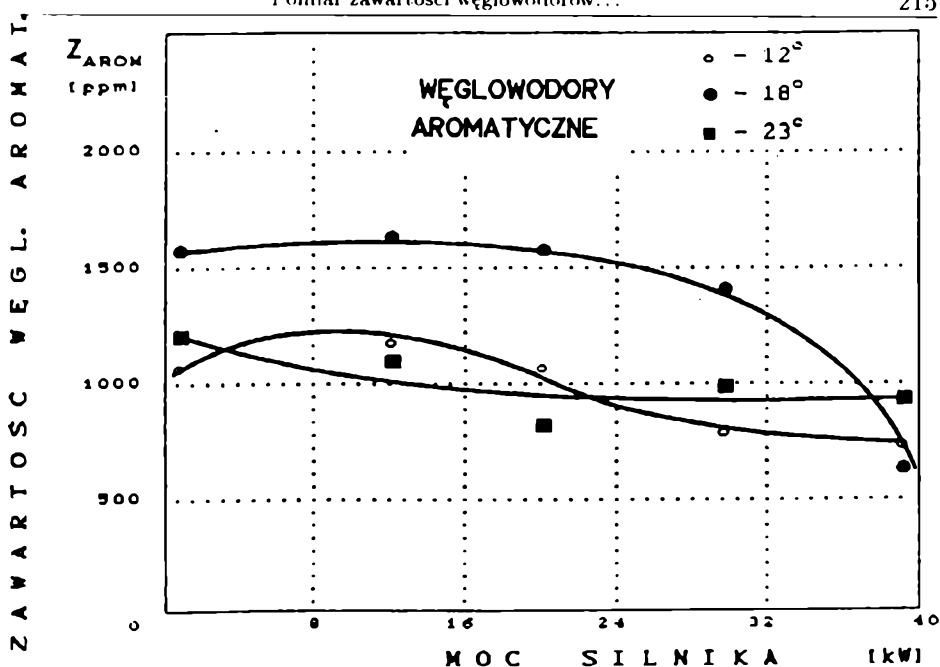


Ryc. 1. Zmiana zawartości węglowodorów w spalinach w funkcji mocy znamionowej silnika dla różnych kątów wtrysku paliwa

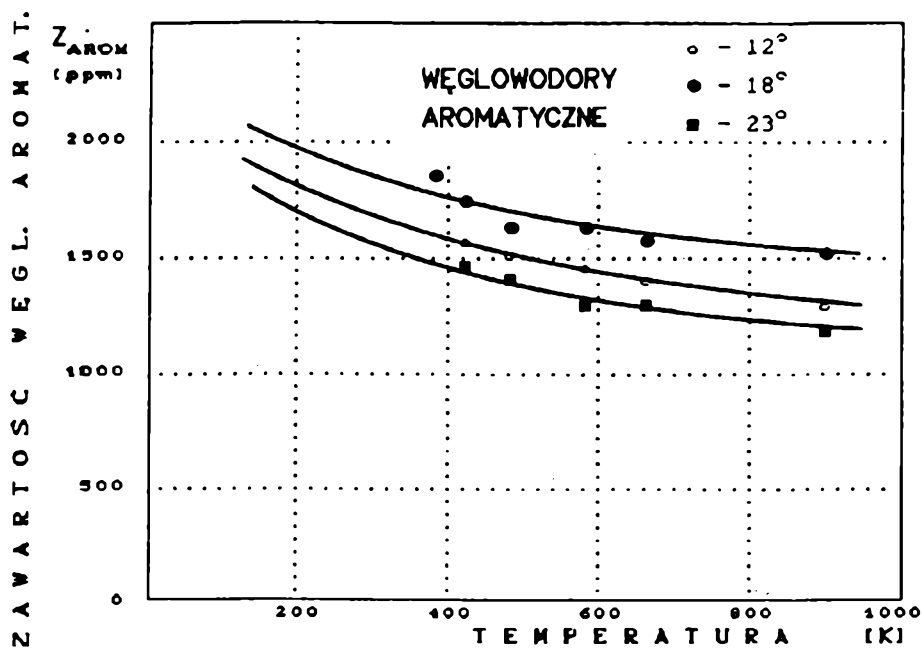
ZAWARTOŚĆ WĘGLOWODORÓW



Ryc. 2. Zmiana zawartości węglowodorów w spalinach w funkcji temperatury spalin



Ryc. 3. Zmiana zawartości węglowodorów aromatycznych w spalinach w funkcji mocy silnika dla różnych kątów wtrysku paliwa



Ryc. 4. Zmiana zawartości węglowodorów aromatycznych w spalinach w funkcji temperatury spalin

wierzchołki przy $m/z = 77$ i 78 , 91 i 92 , 105 i 106 ; małe przy $m/z = 128$ i 178 , oraz liczne pasma fragmentacyjne. Świadczy to o dużej zawartości w badanej mieszance, odpowiednio: benzenu (C_6H_6), toluenu ($C_6H_6CH_3$), etylobenzenu (lub *m*-ksyleno ($C_6H_6CH_2CH_3$), oraz naftalenu ($C_{10}H_8$) i antracenu ($C_{14}H_{10}$ lub fenantrenu).

Nie ulegają one rozpadowi ze wzrostem temperatury ze względu na wyższą temperaturę zapłonu i obecność stabilizującego pierścienia benzenowego (Ryc. 3, 4) [9,10].

PODSUMOWANIE

Pomiar zawartości węglowodorów w gazach spalinowych silnika wysokoprężnego w funkcji jego parametrów ma duże znaczenie dla badań silnikowych, tj. pomiaru stopnia zużycia, oceny prawidłowości eksploatacji itp. Obejmuje on zazwyczaj wszystkie węglowodory bez ich dokładnej analizy jakościowej. Niemniej jednak zwrócenie szczególnej uwagi na obecność w spalinach rakotwórczych związków aromatycznych emitowanych do atmosfery jest bardzo ważne dla ochrony środowiska naturalnego. Oprócz tego, na podstawie obecności w widmie wierzchołków odpowiadających $m/z = 31$, 44 , 45 stwierdzono obecność w badanych próbkach także aldehydów i innych związków hydroksylowych (np. ftalany — kwas ftalowy $C_6H_6(COOH)_2$ — liczba masowa 149).

LITERATURA

- [1] Kowalewicz A., *Systemy spalania szybkoobrotowych tłokowych silników spalinowych*, WKŁ, Warszawa 1990, 55–114.
- [2] Wajand J. A., *Silniki o zapłonie samoczynnym*, WKŁ, Warszawa 1987, 25–125.
- [3] Michalowska J., *Paliwa, oleje, smary*, WKŁ, Warszawa 1977, 82–130.
- [4] Mastalerz P., *Chemia organiczna*, PWN, Warszawa 1986, 57–270.
- [5] Silverstein R. M., Bassler G. C., *Spektroskopowe metody identyfikacji związków organicznych*, PWN, Warszawa 1970, 10–42.
- [6] Beynon J. H., Saunders R. A., Williams A. E., *The Mass Spectra of Organic Molecules*, Elsevier Publ. Comp., 1967, 325–362.
- [7] Beynon J. H., *Mass Spectrometry and its Applications to Organic Molecules*, Elsevier Publ. Comp., 1968, 88–132.
- [8] Krasowski E., Oyudo E. Z., *Masz. ciągn. roln.*, 6, 13 (1988).
- [9] Field F. H., Franklin J. L., *Electron Impact Phenomena and the Properties of Gaseous Ions*, Academic Press INC, New York 1957, 180–195.
- [10] Mark T. D., *Int. J. Mass Spectr. Ion. Phys.*, 125 (1982), 45.