

Wojciech Krasodomski, Michał Krasodomski, Leszek Ziemiański, Zbigniew Stępień, Łukasz Jęczmionek
Institut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

Badania detergentowych substancji aktywnych stosowanych w pakietach dodatków do benzyn silnikowych z wykorzystaniem analizy termicznej

W artykule porównano wyniki badań termogravimetrycznych dyspergująco-detergentowych substancji aktywnych typu karbaminiany, syntezowanych w INiG – PIB, z komercyjnym dodatkiem o charakterze polibutenoaminy – stosowanym w pakietach dodatków do paliw silnikowych. Przeanalizowano szczegółowo przebieg uzyskanych termogramów. Badane substancje oceniono w teście silnikowym M102. Podjęto próbę znalezienia korelacji pomiędzy wynikami testu silnikowego a oceną termogravimetryczną substancji aktywnych.

Słowa kluczowe: dodatki do paliw, karbaminiany, analiza termiczna, testy silnikowe.

Evaluation of detergent active substances which are components of motor gasoline additive packages with the use of thermal analysis

Comparison of the results of thermogravimetric analysis of detergent-dispersing fuels additives, carbamates synthesized in INiG – PIB, and commercially available polybuteneamine are presented and discussed. Thermogravimetric curves were analyzed in detail. Examined substances were evaluated in engine test M102. Correlation between TGA curves, and engine tests results was proposed.

Key words: fuel additives, carbamates, thermal analysis, engine tests.

Wstęp

Jedną z ważnych cech współczesnych benzyn silnikowych jest ich zdolność do utrzymywania czystości układu paliwowego (w szczególności dolotowego) oraz komór spalania silnika. Jest to jeden z podstawowych parametrów pozwalających na uzyskanie powtarzalnych warunków tworzenia się mieszanki paliwowo-powietrznej oraz napełnienia komór spalania. Umożliwia on utrzymanie kryteriów optymalnego spalania mieszanki oraz spełnianie wymagań w zakresie ograniczania emisji składników szkodliwych do atmosfery. Dodatkowo niezmiernie pożądaną właściwością paliwa jest ograniczenie ilości osadów powstających podczas jego spalania, a następnie osadzających się na ściankach komór spalania oraz na zaworach.

W celu uzyskania pożądaných właściwości benzyn silni-

kowych stosuje się ich uszlachetnianie, wprowadzając do handlowych produktów odpowiednie pakiety dodatków, poprawiających ich określone właściwości użytkowo-eksploatacyjne.

Deaktywatory metali i dodatki przeciwutleniające mają za zadanie ograniczenie zmian właściwości użytkowo-eksploatacyjnych paliwa, a dodatki antykorozyjne – zabezpieczają powierzchnie zbiorników paliw podczas ich transportu oraz magazynowania. Dodatki podwyższające liczbę oktanową, takie jak – wycofany już z benzyn samochodowych – tetraetylen ołowiu czy stosowany w niektórych krajach MMT (trikarbonyłek metylocyklopentadienylomanganu), poprawiały właściwości antydetonacyjne benzyn, zapobiegając spalaniu stukowemu. Modyfikatory tarcia stały się ważnym

składnikiem pakietów dodatków wprowadzanych do benzyn, po obniżeniu w nich – ze względów ekologicznych – zawartości siarki, co miało niekorzystny wpływ na zjawisko tzw. osiadania gniazd zaworów.

Początki uszlachetniania handlowych benzyn silnikowych sięgają lat dwudziestych ubiegłego wieku, kiedy wprowadzono do benzyny silnikowej wspomniany wyżej dodatek podwyższający liczbę oktanową – tetraetylek ołowiu [4].

Obecnie, przy wprowadzaniu modyfikacji technologicznych, mających na celu maksymalizację wykorzystania przez silnik energii dostarczanej przy spalaniu paliwa, a zarazem – zagwarantowanie utrzymywania wysokich, stabilnych, parametrów jego pracy, szczególne znaczenie mają dodatki zapewniające czystość zasadniczych elementów silnika.

Pierwsze doniesienia o tego rodzaju substancjach były wynikiem prac firmy Amoco, która już w 1963 r. [5] przeprowadziła badania nad poprawą parametrów pracy silnika i zajęła się poszukiwaniem odpowiednich dodatków uszlachetniających benzyny silnikowe. Celem tych działań było ograniczenie ilości osadów tworzących się w dyszach paliwowych i w komorach mieszankowych gaźników, co ułatwiałoby rozruch silnika, umożliwiało utrzymanie wymaganych, ilościowych, jak i jakościowych, parametrów w zakresie zasilania go mieszanką paliwowo-powietrzną, a jednocześnie zmniejszało emisję substancji szkodliwych do atmosfery.

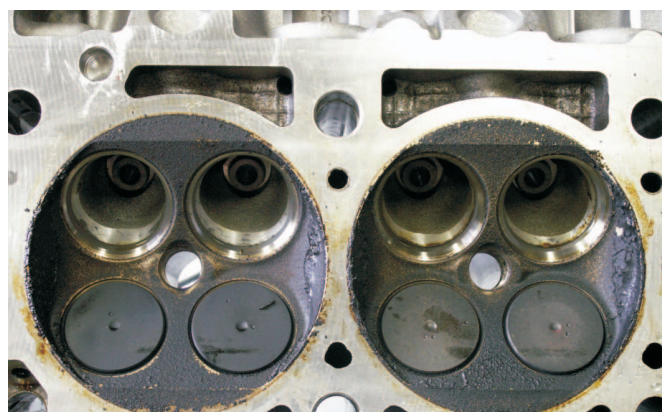
Współczesne silniki benzynowe wymagają paliwa spełniającego kryteria zawarte w projekcie najnowszej Światowej Karty Paliw [8], w której analogicznie do czwartej edycji Karty z 2006 r. [7] podane zostały metody silnikowych badań właściwości detergentowych benzyn i określono graniczne wielkości ich ocen, przypisane do każdej z pięciu kategorii benzyn. Przykładowo, dla benzyn kategorii 3, 4 i 5 dopuszczalna wielkość średniego zanieczyszczenia zaworów dolotowych, określana podczas badania wg metody CEC F-05-93, nie powinna przekraczać 30 mg/zawór, a całkowita masa osadów w komorach spalania, mierzona według metody CEC F-20-98, nie może być większa niż 2500 mg/silnik. Taki poziom czystości zaworów jest osiągnięty jedynie przez wprowadzenie do kompozycji benzyny handlowej odpowiednich dodatków uszlachetniających o właściwościach detergentowo-dyspergujących. Jednocześnie zmiany konstrukcyjne silników o zapłonie iskrowym, wymuszane coraz bardziej restrykcyjnymi wymaganiami związanymi z ochroną środowiska, a zwłaszcza wprowadzenie wtrysku bezpośredniego paliwa do komory spalania – stały się impulsem do poszukiwań nowych, efektywnych rodzajów dodatków uszlachetniających z tej grupy.

W obecnie produkowanych jednostkach napędowych, doprowadzanie paliwa do komór spalania silnika o zapłonie iskrowym może przebiegać w dwojaki sposób: w pierwszym

– do komory spalania wprowadzana jest przez zawory dolotowe przygotowana wcześniej przed zaworami dolotowymi mieszanka częściowo odparowanych kropelek rozpylonego w powietrzu paliwa (pośredni wtrysk paliwa). Drugi sposób polega na tym, że odpowiednie dawki benzyny są wtryskiwane bezpośrednio do komór spalania (bezpośredni wtrysk paliwa), gdzie następuje ich odparowanie i wymieszanie z powietrzem, a następnie sprężenie poprzedzające zapłon. Osady o różnej strukturze i morfologii mogą zatem tworzyć się na wewnętrznych elementach silnika. Najważniejszymi elementami konstrukcyjnymi silnika, których czystość ma zasadniczy wpływ na jego parametry pracy i właściwości użytkowo-eksploatacyjne, są zawory (zwłaszcza dolotowe) oraz komory spalania. Wytworzone na ich powierzchniach osady mają istotny wpływ zarówno na wielkość napełnienia cylindrów silnika, jak i na jakość przygotowania ładunków mieszanki palnej. Na rysunkach 1 i 2 przedstawiono przykłady tego rodzaju osadów tworzących się w czasie testów silnikowych prowadzonych w INiG – PIB.



Rys. 1. Osady na zaworach dolotowych silnika Mercedes M102E [INiG – PIB]



Rys. 2. Osady w komorach spalania silnika Mercedes M111 [INiG – PIB]

W każdym systemie tworzenia mieszanki paliwowo-powietrznej, ulegającej następnie zapłonowi, w warunkach panujących w układzie dolotowym tłokowego silnika spali-

nowego znajdują się zarówno składniki gazowe, jak i dyspersje cieczy – które mogą osadzać się na wtryskiwaczach, grzybkach zaworów oraz ściankach komór spalania. Wysoka temperatura oraz obecność wrażliwych termicznie komponentów benzyny i dodatków uszlachetniających prowadzą do przemian osadzonej fazy ciekłej, jej degradacji, polimeryzacji i wreszcie koksowania, z wytworzeniem fazy stałej, zmieniającej geometrię powierzchni elementów silnika oraz postać strugi paliwa lub mieszanki paliwowo-powietrznej. Jak już wspomniano, aby zapobiegać tego rodzaju zjawiskom, do benzyn silnikowych są wprowadzane odpowiednie dodatki uszlachetniające o właściwościach dyspergująco-myjących, mające za zadanie utrzymać w czystości silnik.

Usuwanie osadów, gromadzących się na powierzchniach układu dolotowego komór spalania, czy też na elementach zaworów, wymaga zastosowania związków powierzchniowo czynnych [6], wykazujących aktywność w środowisku węglowodorowym. Związki te mają zwykle charakter polimerów. Osady lub inne produkty degradacji są na ogół substancjami polarnymi związanymi z produktami niepełnego spalania paliwa, stąd obecność w ich strukturach grup karboksylowych. Występowanie zasadowych struktur aminowych w pierwszych dodatkach myjących stosowanych w benzynach silnikowych – polibutenoaminach, oprócz ich działania myjącego, jako substancji powierzchniowo czynnych, umożliwiło wykorzystanie reaktywności chemicznej oddziałujących na siebie struktur do zmiany charakteru chemicznego wytworzonych osadów. Efektem tego było zmniejszenie tendencji do osadzania się powstających produktów degradacji i niepełnego spalania paliwa na zaworach dolotowych oraz ich oczyszczanie. Rozwój silnika benzynowego, downsizing i zwiększanie jego obciążenia – wynikające z podwyższenia wydajności – spowodowały poszukiwanie innych klas dodatków myjąco-dyspergujących, o lepszych parametrach użytkowych.

W pakietach dodatków do benzyn silnikowych, jako substancje aktywne o charakterze detergentowo-dyspergującym są stosowane takie grupy połączeń, jak: polieteroaminy, polibutenoaminy, zasady Mannicha, karbaminiany i amidy/imidy polialkenylobursztynowe. W INiG – PIB prowadzone są aktualnie badania nad wykorzystaniem połączeń karbaminianowych i karbaminianomocznikowych, jako substancji aktywnych [3].

Dodatkowo składnikiem pakietów detergentów stały się oleje wypośrodkowe (ang. *carrier oils*), które są stabilnymi termicznie związkami, np. typu polialfaolefin, polieterów, poliglikoli, wyższych estrów o średnich masach cząsteczkowych rzędu 1000÷2000 daltonów.

Celem wprowadzania związków tego rodzaju jest ułatwienie utrzymania w fazie ciekłej osadów o wysokiej lepkości,

mogących się tworzyć na trzonach i powierzchniach zaworów dolotowych, zwłaszcza w okresach obniżonych temperatur. Należy jednak zauważyć, że działanie dyspergująco-detergentowe dodatku jest związane ze strukturą jego składnika aktywnego i proporcją udziałów jego części polarnej i niepolarniej, a także z łatwością jego usuwania z elementów układu dolotowego.

W ramach realizowanego projektu podjęto badania nad syntezą [9] i oceną związków o charakterze nierównocennie podstawionych karbaminianów, jako dyspergująco-detergentowych substancji aktywnych.

Zakładając, że procesy pozwalające na utrzymanie czystości układu paliwowego w czasie pracy są związane z degradacją termiczną dodatków, w przeprowadzonych badaniach podjęto próby zastosowania technik analizy termicznej do oceny tej cechy substancji, otrzymanych na drodze syntezy laboratoryjnej i odniesienia uzyskanych wyników do zbadanego w testach silnikowych poziomu gromadzenia się osadów na zaworach dolotowych.

Jako substancję odniesienia przyjęto dodatek handlowy o charakterze polibutenoaminy, zapewniający uzyskanie w testach silnikowych wyniku na poziomie kilku mg osadów na zaworze dolotowym.

W poprzednich pracach [1, 2] przedstawiono efekty wstępnych badań termogravimetrycznych dodatków dyspergująco-detergentowych, szczegółowo omawiając stosowane techniki termogravimetryczne.

Tworzenie się osadów w elementach układu dolotowego silnika jest związane z dwoma zachodzącymi podczas eksploatacji procesami fizykochemicznymi. Benzyna silnikowa jest substancją o wysokiej lotności i teoretycznie na powierzchniach zaworów nie powinna tworzyć osadów związanych z wykraplaniem się jej komponentów. Biorąc jednak pod uwagę temperatury pojawiające się w okolicach zaworów, a także katalityczne właściwości żelaza stanowiącego główny składnik elementów silnika samochodowego, można przypuszczać, że przyczyną powstawania wspomnianych osadów są reakcje wysokotemperaturowej degradacji składników benzyny, przy jednoczesnym powstawaniu odwodornionych struktur polimerycznych, a nawet koksu. Dodatki przeciwdziałające gromadzeniu się nadmiernej ilości tego rodzaju depozytów powinny zatem jednocześnie zapobiegać ich przyleganiu do powierzchni metalowej (działanie detergentowe) i utrzymywać je jako zawiesinę w fazie ciekłej (działanie dyspergujące). Ponadto można przypuszczać, że gromadzone na zaworach zdyspergowane osady są zmywane obecnym w komorze spalania olejem silnikowym, a związek powierzchniowo czynny powinien ulegać degradacji termicznej, z wytworzeniem substancji o niskich zdolnościach koksotwórczych.

Część doświadczalna

Analiza termiczna

Metodyka badań

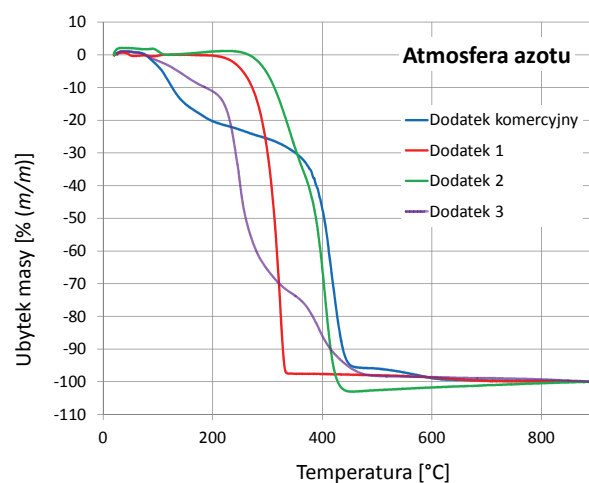
Pomiary termogravimetryczne wykonano dla próbek analitycznych o masach 10÷20 mg w atmosferze powietrza (100 ml/min), w zakresie temperatur 25÷900°C, przy szybkości ogrzewania 24°C/min. Następnie powtórzono je w atmosferze azotu, w zakresie temperatur 25÷900°C, przy tej samej szybkości ogrzewania. Stosowano cylindryczne ($\Phi = 7$ mm) płaskodenne naczynka pomiarowe Pt-70 μ l. Pomiary wykonano stosując termowagę Mettler Toledo TGA/SDTA-851_e, w systemie termooanalitycznym STAR_e.

Omówienie wyników

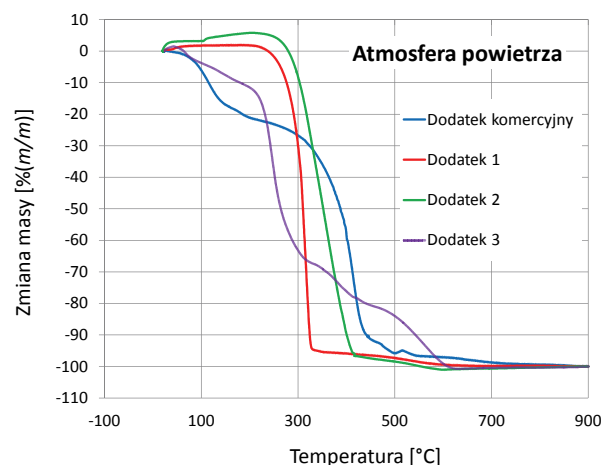
Przedmiotem przeprowadzonych badań były uzyskane w INiG – PIB na drodze syntezy trzy dodatki o charakterze karbaminianów:

- Dodatek 1 – dikarbaminian zawierający równocenne grupy karbaminianowe,
- Dodatek 2 – zawierający struktury dikarbaminianowe o nierównocennych grupach karbaminianowych oraz trzeciorzędową grupę aminową nadającą mu właściwości zasadowe,
- Dodatek 3 – zawierający strukturę dikarbaminianu o nierównocennych grupach karbaminianowych oraz strukturę jonową soli amoniowej,
- dodatek komercyjny o charakterze polibutenoaminy, przeznaczony do zastosowania w benzynach silnikowych.

Szczegółowe wyniki badań przedstawiono na rysunkach 3A i 3B oraz w tabelicy 1.



Rys. 3A. Krzywe termogravimetryczne rozkładu badanych dodatków w atmosferze azotu



Rys. 3B. Krzywe termogravimetryczne rozkładu badanych dodatków w atmosferze powietrza

Tabela 1. Zestawienie wyników badań termogravimetrycznych

| Proces | Warunki beztlenowe (azot) | | | Warunki tlenowe (powietrze) | | | |
|------------------------|---------------------------|---------|--------|-----------------------------|---------------------|---------|--------|
| | Destylacja | Rozkład | | Destylacja | Utlenianie/Spalanie | | |
| Dodatek komercyjny | | | | | | | |
| Zakres temperatur [°C] | do 200 | 380÷450 | do 600 | do 200 | 340÷450 | do 600 | |
| Ubytek masy [% (m/m)] | 20 | 62 | 3 | 21 | 70 | 8 | |
| Dodatek 1 | | | | | | | |
| Zakres temperatur [°C] | do 240 | 240÷340 | do 600 | - | 240÷320 | do 600 | |
| Ubytek masy [% (m/m)] | 3 | 94 | 3 | - | 96 | 4 | |
| Dodatek 2 | | | | | | | |
| Zakres temperatur [°C] | - | 290÷440 | - | - | 270÷420 | do 600 | |
| Ubytek masy [% (m/m)] | - | ~100 | - | - | 95 | 5 | |
| Dodatek 3 | | | | | | | |
| Zakres temperatur [°C] | do 220 | 220÷310 | do 480 | do 220 | 220÷310 | 310÷460 | do 640 |
| Ubytek masy [% (m/m)] | 11 | 59 | 30 | 10 | 55 | 13 | 23 |

Przebieg destrukcji termicznej komercyjnego dodatku typu polibutenoaminy w atmosferze azotu (rysunek 3A) wykazał, że około 20% zawartego w nim rozpuszczalnika destyluje do temperatury poniżej 200°C, rozkład substancji aktywnej rozpoczyna się w temp. ok. 340°C, przy czym jej główna część (62%) ulega rozkładowi w zakresie temperatur 380÷450°C, a do około 600°C ulega degradacji pozostałe 3%.

W atmosferze powietrza (rysunek 3B) proces rozkładu substancji aktywnej, utleniania/spalania, rozpoczyna się nieco wcześniej niż rozkład w warunkach beztlenowych, bo już przy około 340°C.

Kolejnym badanym produktem był Dodatek 1, dikarbaminian, zawierający równocenne grupy karbaminianowe. Jego przebieg degradacji w atmosferze azotu pokazano na rysunku 3A. Rozkład substancji aktywnej rozpoczyna się przy około 240°C, przy czym praktycznie całość (ponad 94%) ulega rozkładowi w temperaturze do 320°C.

W atmosferze powietrza (rysunek 3B) proces rozkładu substancji aktywnej, utlenianie/spalanie, rozpoczyna się również przy około 240°C, podczas gdy procesy spalania dodatku komercyjnego zaobserwowano przy około 340°C, natomiast utworzona pozostałość powyżej 320°C (4%) uległa wypaleniu dopiero przy ok. 600°C. Przyczyną obserwowanego zjawiska może być konkurencja procesów destrukcji termicznej i utleniania, prowadząca do tworzenia trudniej spalanych osadów o charakterze koksów.

Kolejny produkt, Dodatek 2, zawierający struktury dikarbaminianowe o nierównocennych grupach karbaminianowych oraz trzeciorzędową grupę aminową nadającą mu właściwości zasadowe badano w analogicznych warunkach. Przebieg analizy termicznej w atmosferze azotu przedstawiono na rysunku 3A. Rozkład substancji aktywnej rozpoczyna się w temp. 290°C, przy czym praktycznie jej całość ulega rozkładowi do temperatury 440°C.

W atmosferze powietrza proces rozkładu substancji aktywnej, utlenianie/spalanie, rozpoczyna się nieco wcześniej, bo już przy około 270°C, natomiast pozostałość powyżej

420°C, w ilości 5%, podobnie jak w poprzednim przypadku, ulega rozkładowi do około 600°C (rysunek 3B).

Rozpad termiczny w atmosferze azotu Dodatku 3, zawierającego strukturę dikarbaminianu o nierównocennych grupach karbaminianowych oraz strukturę jonową soli amoniowej, przedstawiono na rysunku 3. Po usunięciu 11% rozpuszczalnika do temperatury około 220°C, następuje dwustopniowy proces rozkładu substancji aktywnej, po rozpadzie około 59% składnika w temperaturach od około 220 do 310°C; do 480°C ulega rozkładowi pozostałe 30%.

W atmosferze powietrza, po usunięciu około 10% rozpuszczalnika do 220°C, zaczyna się rozkład substancji aktywnej przebiegający w kilku etapach. Rozpoczyna się on podobną, jak w czasie ogrzewania w atmosferze azotu, degradacją około 54% dodatku w temperaturach od ok. 220 do 300°C, następnie do 410°C rozkłada się dalsze około 13% badanego produktu, a pozostałe 23% rozłoży się do temperatury 640°C. W tym przypadku, najprawdopodobniej w czasie utleniania/spalania części substancji aktywnej, następuje również powstanie produktów trudniej dopalających się, o charakterze koksów.

Badania silnikowe

Metodyka badań

Badania czystości zaworów dolotowych prowadzone były w silniku MB M 102E metodą CEC F-05-93 (*Inlet Valve Cleanliness in the MB M 102E Engine*).

Jest to ogólnoeuropejska silnikowa metoda testowa przeznaczona do oceny skłonności benzyn lub mieszanin benzyn z dodatkami uszlachetniającymi do tworzenia osadów na zaworach dolotowych silników z wielopunktowym, elektromechanicznym, ciągłym wtryskiem paliwa. Wyniki badań prowadzonych według tej metody podaje się jako średnią masę osadów na zaworze dolotowym. Stosuje się też punktową ocenę wielkości osadów na poszczególnych zaworach dolotowych.

W roku 1992, decyzją Rady EFTC (*Engine Fuels Technical Committee* – Komisja Techniczna Paliw Silnikowych),

Tablica 2. Parametry i wymagania 4-fazowego cyklu testowego silnika MB M102E

| Faza | Całkowity czas cyklu [s] | Czas fazy [s] | Prędkość obrotowa silnika [obr./min] | Ramp prędk. obr. [s] | Obciąż. silnika [Nm] | Ramp obciąż. [s] | Czas rejestr. [s] | Początek rejestr. (po zakońc. fazy) [s] |
|-----------------------|--------------------------|---------------|--------------------------------------|----------------------|----------------------|------------------|-------------------|---|
| Rozgrzewanie silnika* | | | 1850 | | 32,5 | | | |
| 1 | 30 | 30 | 1000 ± 25 | 5 ± 2 | 10,0 ± 2 | 3 ± 2 | 10 | 20 |
| 2 | 90 | 60 | 1300 ± 25 | 10 ± 2 | 29,4 ± 2 | 8 ± 2 | 10 | 50 |
| 3 | 210 | 120 | 1850 ± 25 | 15 ± 2 | 32,5 ± 2 | 13 ± 2 | 10 | 110 |
| 4 | 270 | 60 | 3000 ± 25 | 15 ± 2 | 35,0 ± 2 | 13 ± 2 | 10 | 50 |

*Faza rozgrzewania silnika – podczas której silnik pracuje aż do uzyskania przez olej smarujący silnik temperatury 96 ± 4°C, po czym należy bezzwłocznie rozpocząć pierwszą fazę cyklu testowego.

metoda uzyskała „Status Procedury Tymczasowej” i została wydana jako CEC F-05-T-92. Na posiedzeniu Zespołu Roboczego CEC, w marcu 1993 r., metodzie przyznano „Status Procedury Zatwierdzonej” i oznaczenie CEC F-05-A-93 (obecne oznaczenie CEC F-05-93).

Silnikiem stosowanym do badań w wymienionej procedurze jest rzędowy, czterocylindrowy, czterosuwowy, górnozaworowy silnik o pojemności skokowej 2,3 l, typu

Mercedes Benz M102E. Do zasilania silnika zastosowano elektromechaniczny ciągły wtrysk paliwa, typu BOSCH KE – Jetronic.

Po odpowiednim przygotowaniu (w tym – po etapie rozgrzewania) silnik jest uruchamiany i prowadzi się test przez 60 godzin (w sposób nieprzerwany) w warunkach pracy cyklicznej, symulując pracę *stop-and-go*, według czterofazowego cyklu testowego opisanego w tabelicy 2.

Omówienie wyników

Wyniki uzyskane podczas badań skłonności benzyn uszlachetnionych pakietami zawierającymi wyżej opisane substancje aktywne, do tworzenia osadów na zaworach dolotowych w silniku testowym MB M 102E, zestawiono w tabelicy 3.

Przedstawione wyniki wskazują, że poprawa właściwości dyspergująco-detergentowych, uzyskana dzięki zastosowaniu otrzymanego w INiG karbaminianu – Dodatek 2, jest porównywalna z efektem zastosowania dodatku komercyjnego typu polibutenoaminy.

Tabelica 3. Wyniki badań czystości zaworów dolotowych uzyskane w teście CEC F-05-93, w silniku MB M 102E

| | Dozowanie substancji aktywnej [mg/kg] | Średnia ilość osadów na zawór [mg/zawór] | |
|--------------------|---------------------------------------|--|---------------------------|
| | | Benzyna bazowa I 2011 r. | Benzyna bazowa II 2013 r. |
| Bez dodatku | - | 61 | 83 |
| Dodatek komercyjny | 150 | 2,3 | - |
| Dodatek 1 | 150 | 53 | - |
| Dodatek 2 | 130 | 30 | - |
| Dodatek 2 | 110 | - | 1,5 |
| Dodatek 3 | 150 | 116 | - |

Podsumowanie

Wyniki badań termogravimetrycznych syntezowanych dodatków o charakterze karbaminianów i porównanie ich z efektami badania dodatku komercyjnego o charakterze polibutenoaminy dają cenne wskazówki dotyczące zachowania się składników aktywnych substancji badanych w charakterze dodatków dyspergująco-detergentowych, w temperaturach bliskich osiąganym w rzeczywistym silniku, w okolicach zaworów dolotowych. Należy zauważyć, że obszar rozkładu składnika aktywnego komercyjnego dodatku mieści się w granicach od 380 do 450°C, podobnie jak Dodatek 2 (290 do 440°C), dla którego w badaniach silnikowych uzyskano wyraźne obniżenie poziomu ilości tworzonych osadów (z 61 do 30 mg/zawór – przy dozowaniu 130 mg/kg, i z 81 do 1,5 mg/zawór – przy dozowaniu 110 mg/kg). Istotnie niższe maksymalne temperatury rozkładu składnika aktywnego (do 310°C – Dodatek 3, czy do 340°C – Dodatek 1) skutkują pogorszeniem właściwości myjących, związanych prawdopodobnie ze zbyt wysokim ubytkiem substancji powierzchniowo czynnej z oczyszczanych powierzchni zaworów. Ponadto podwyższenie trwałości termicznej dodatku i progu jego całkowitej degradacji do 480°C nie przyniosło spodziewanej poprawy zdolności myjących (116 mg/zawór), co może być związane

z zaobserwowanym tworzeniem się większej ilości trudno degradowalnych produktów podczas badań termogravimetrycznych próbki w atmosferze powietrza. W związku z tym, że niemal 23% produktów rozpadu dodatku zostało usuniętych dopiero do temperatury 640°C, można wyciągnąć wniosek, że tworzący się wcześniej koks pogarsza warunki spalania i sprzyja gromadzeniu się osadów na zaworach silnika benzynowego.

Oceniając aktywne substancje detergentowe na podstawie badań termogravimetrycznych pod kątem przydatności do stosowania w pakietach do benzyn, można przyjąć, że optymalna temperatura rozkładu składnika aktywnego dodatku wynosi około 440°C, a ilość tworzącej się pozostałości, która ulega w całości wypaleniu do 600°C, nie powinna przekraczać 5%.

Należy zauważyć, że zarówno benzyna uszlachetniona zawierająca dodatek komercyjny, jak i Dodatek 2, spełniają wymagania Światowej Karty Paliw dla benzyn klasy 3 i 4, mówiące o tym, że maksymalna ilość osadów w teście M102 nie może przekraczać 30 mg osadów na zawór, a zatem uzyskane wyniki potwierdzają możliwość wykorzystania związków o charakterze dikarbaminianów o nierównocennych grupach karbaminianowych, jako obiecujących komponentów

dodatków myjąco-dyspergujących do benzyn. Niezmiernie istotny jest przy tym dobór optymalnego poziomu dozowania myjąco-dyspergującego komponentu aktywnego,

ponieważ – jak pokazano – jego nadmiar może prowadzić do dodatkowej generacji osadów, pogarszając efektywność stosowanego pakietu.

Prosimy cytować jako: Nafta-Gaz 2014, nr 9, s. 632–638

Praca wykonana w ramach projektu rozwojowego NR05-0054-10 pt. *Zastosowanie w benzynach substancji aktywnej o działaniu detergentowym, pochodnej karbaminianów*, finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju.

Literatura

- [1] Krasodomski M., Krasodomski W.: *Badania trwałości termicznej dodatków dyspergująco-myjących do paliw silnikowych z wykorzystaniem technik analizy termicznej. Część I.* Nafta-Gaz 2012, nr 10, s. 684–692.
- [2] Krasodomski M., Krasodomski W.: *Badania trwałości termicznej dodatków dyspergująco-myjących do paliw silnikowych z wykorzystaniem technik analizy termicznej. Część II – badania termogravimetryczne.* Nafta-Gaz 2013, nr 4, s. 310–318.
- [3] Krasodomski W., Krasodomski M., Ziemiński L.: *Karbaminiany i pochodne mocznika jako dodatki uszlachetniające do paliw.* Przemysł Chemiczny 2013, 1, 90, s.50–95.
- [4] Midgley T., Boyd T. A.: *The Chemical Control of Gaseous Detonation with Particular Reference to the International-Combustion Engine.* Ind. Eng. Chem., October 1922, vol. 14, pp. 894–898.
- [5] Technical Bulletin BP. Gasoline Detergent Additives, 2001, 4/01 www.fuelcertification.com/docs/fuel-composition/Gasoline_Detergent_Additives.pdf
- [6] Technical Committee of Petroleum Additives Manufacturers in Europe; 113, Fuel Additives: Use and Benefits, ATC Document, 2013.
- [7] Worldwide Fuel Charter, Fourth Edition, September 2006.
- [8] Worldwide Fuel Charter. December 2012. Proposed Fifth Edition.
- [9] Zgłoszenie patentowe nr P-406549, 2013.



Dr Wojciech KRASODOMSKI
Adiunkt; kierownik Laboratorium Analiz Dodatków.
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25A
31-503 Kraków
E-mail: wojciech.krasodomski@inig.pl



Prof. nzw. dr Michał KRASODOMSKI
Główny analityk w Zakładzie Analiz Naftowych.
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25A
31-503 Kraków
E-mail: michal.krasodomski@inig.pl



Dr Leszek ZIEMIŃSKI
Adiunkt; kierownik Zakładu Dodatków i Nowych
Technologii Chemicznych.
Instytut Nafty i Gazu
ul. Lubicz 25A
31-503 Kraków
E-mail: ziemianski@inig.pl



Dr inż. Zbigniew STĘPIEŃ
Adiunkt; kierownik Pracowni Badań Silnikowych
i Trybologicznych Zakładu Oceny Właściwości
Eksploatacyjnych.
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25A, 31-503 Kraków
E-mail: zbigniew.stepien@inig.pl



Dr inż. Łukasz JĘCZMIONEK
Adiunkt w Zakładzie Paliw i Procesów
Katalitycznych.
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25A
31-503 Kraków
E-mail: jeczminek@inig.pl