

Grażyna Żak

*Instytut Nafty i Gazu, Kraków*

## Zastosowanie metod termogravimetrycznych do oceny stabilności termicznej dodatków detergentowych do oleju napędowego

### Wprowadzenie

Od kilkunastu lat podstawowe tendencje w rozwoju silników Diesla związane są z konstruowaniem wysokociśnieniowych, bezpośrednich układów wtrysku paliwa. Zmiana konstrukcji (wtryskiwacze wielootworowe o zmniejszonych średnicach otworów) oraz parametrów pracy układów wtrysku paliwa (wysokie ciśnienie, sekwencyjny, bezpośredni wtrysk) poprawia sposób rozpylenia paliwa w komorze spalania silnika, prowadząc do zmniejszenia zużycia paliwa oraz obniżenia emisji toksycznych składników spalin [7, 8].

Skonstruowanie aparatury wtryskowej pracującej przy ciśnieniach osiągających ponad 2000 bar ( $2 \times 10^8$  Pa) spowodowało jednak wzrost temperatury oleju napędowego znajdującego się w zasobniku paliwa (*common rail*) – do około 100°C, a zastosowanie bezpośredniego wtrysku paliwa do komory spalania spowodowało dodatkowe podniesienie jego temperatury w końcówkach wtryskiwaczy

– do około 250÷350°C. Wysoka temperatura paliwa przepływającego przez aparaturę wtryskową może powodować jego degradację oraz wydzielanie osadów, powodujących zakokosowanie końcówek wtryskiwaczy.

Warunki pracy oraz konstrukcja układów wtrysku paliwa typu *common rail* (wysoka temperatura, wysokie ciśnienie, małe średnice otworów rozpylaczy paliwa) wymuszają stosowanie do zasilania nowoczesnych silników Diesla paliw o dużej odporności termicznej oraz skutecznych dodatków detergentowych, usuwających osady oraz zapobiegających ich powstawaniu.

Dodatki detergentowe muszą charakteryzować się wysoką odpornością termiczną; minimalna temperatura rozkładu substancji aktywnej tego typu dodatków musi być wyższa od temperatury panującej we wszystkich elementach układu wtryskowego nowoczesnych silników Diesla (tj. powinna przekraczać 250÷350°C).

### Podstawy analizy termogravimetrycznej oraz różnicowej analizy termicznej

Istotą analizy termicznej jest pomiar zmian właściwości próbek badanych substancji, związanych ze zmianą temperatury [5]. W metodzie analizy termogravimetrycznej (TG – *Thermal Gravimetry*) rejestrowane są zmiany masy badanej próbki, natomiast w różnicowej analizie termicznej (DTA – *Differential Thermal Analysis*) – zmiany różnicy temperatur próbki badanej i próbki odniesienia, wywołane narzuconymi im reżimami temperaturowymi.

W pomiarach termogravimetrycznych pojemnik z badaną próbką, umieszczony w ogrzewanym piecu, przymoco-

wany jest do szalki wagi analitycznej. Pomiary TG polegają na rejestracji zmian masy substancji podczas jej ogrzewania lub chłodzenia – w funkcji czasu lub temperatury. Wraz ze wzrostem temperatury, zmiany masy próbki zapisywane są w formie krzywej termogravimetrycznej (TG) przez układ rejestrujący. Zazwyczaj aparatura przeznaczona do pomiarów termogravimetrycznych wyposażona jest w układ obliczający i wykreślający pierwszą pochodną krzywej termogravimetrycznej względem czasu lub temperatury (DTG – *Differential Thermal Gravimetry*).

Pomiary metodą różnicowej analizy termicznej polegają na jednoczesnym ogrzewaniu – w takich samych warunkach – próbki substancji badanej oraz próbki wzorcowej, a następnie na pomiarze temperatury obu tych próbek. Próbką wzorcową powinna być substancja, która w badanym zakresie temperatur nie wykazuje żadnych zmian wynikających z wydzielania lub pochłaniania energii. Temperatury próbki badanej i wzorcowej mierzy się zwykle przy pomocy termoołnów, połączonych różnicowo.

Termiczna analiza różnicowa umożliwia wykrywanie efektów cieplnych towarzyszących przemianom fizycznym lub chemicznym; przyrząd pomiarowy nie wykazuje różnicy potencjałów, jeżeli w badanej próbce nie występują żadne procesy związane z pochłanianiem lub wydzielaniem ciepła (temperatury próbki badanej i substancji wzorcowej są sobie równe). W przypadku reakcji endotermicznej (pochłaniającej ciepło z otoczenia) temperatura próbki jest niższa niż temperatura substancji wzorcowej i przyrząd

pomiarowy wykazuje napięcie odpowiadające różnicy temperatur. W przypadku reakcji egzotermicznej (wydzielającej ciepło do otoczenia) temperatura próbki jest wyższa od temperatury substancji wzorcowej – wówczas przyrząd pomiarowy także wykazuje napięcie odpowiadające różnicy temperatur, jednak napięcie będzie miało znak przeciwny niż w przypadku reakcji endotermicznej.

Połączenie obu metod analizy termicznej, pozwalających na badanie zmian wybranych właściwości fizycznych substancji pod wpływem zmieniającej się w określony sposób temperatury, umożliwia dokonanie oceny wybranych procesów, zachodzących w określonej substancji.

Metody analizy termicznej wykorzystywane są m.in. do badania reakcji chemicznych i przemian fazowych zachodzących podczas ogrzewania substancji, do wyznaczenia parametrów termodynamicznych i kinetycznych reakcji, a także do wyznaczania i porównywania trwałości termicznej badanych substancji.

### Zastosowanie metod analizy termicznej do badania rozkładu termicznego substancji

Metody analizy termicznej stanowią podstawowe narzędzie do badań właściwości termicznych substancji chemicznych; zarówno w aspekcie badań podstawowych, jak również zastosowań użytkowych [1, 2, 4, 6]. Wyniki pomiarów z zastosowaniem metod analizy termicznej

stanowią obraz zjawisk elementarnych zachodzących w badanych procesach, a trwałość substancji w warunkach podwyższonej temperatury stanowi jeden z najistotniejszych czynników określających przydatność aplikacyjną znanych oraz nowych substancji.

### Omówienie najistotniejszych czynników wpływających na rejestrowane krzywe TG, DTG i DTA

Stabilność termiczna substancji uwarunkowana jest zarówno czynnikami związanymi z ich budową chemiczną (wiązania nienasycone, charakterystyczne grupy funkcyjne itp.), jak również czynnikami pomiarowymi, związanymi z aparaturą pomiarową i sposobem prowadzenia badań.

Wykonując eksperymenty oraz interpretując wyniki analiz TG i DTA należy zdawać sobie sprawę z tego, że uzyskany w trakcie pomiarów wynik jest silnie uzależniony od warunków, w jakich pomiary te zostały przeprowadzone. W przypadku analizy termicznej wpływ warunków pomiarów na uzyskany wynik jest szczególnie istotny – co stanowi poważne utrudnienie w posługiwaniu się metodami analizy termogravimetrycznej oraz różnicowej analizy termicznej. Poznanie wpływu różnych parametrów na uzyskiwane kształty sygnałów w analizie termicznej pozwala na poprawną analizę wyników badań własnych oraz na ewentualne odniesienie tych wyników do badań przytaczanych w literaturze [3].

Rejestrowana postać sygnałów TG i DTA uzależniona jest od trzech grup czynników:

- związanych ze stosowaną aparaturą, szczegółami jej konstrukcji oraz sposobem prowadzenia eksperymentów,
- związanych z naturą fizyczną i formą badanej substancji,
- związanych z budową chemiczną substancji oraz rodzajem reakcji zachodzących w trakcie pomiarów.

Pierwsza grupa czynników obejmuje głównie rodzaj, typ i klasę dokładności wykorzystanej aparatury oraz materiał, konstrukcję i masę naczynek, w których umieszczona jest próbka, a także szybkość zmian temperatury i rodzaj substancji wzorcowej (DTA).

W grupie drugiej do najważniejszych czynników zaliczyć należy masę próbki, przewodnictwo cieplne i pojemność cieplną próbki oraz ich zależności temperaturowe (DTA).

Grupa czynników chemicznych obejmuje głównie parametry związane z typem reakcji chemicznych, którym substancja ulega w warunkach prowadzenia pomiarów. W grupie tej wymienić należy zmianę masy próbki – będącą wynikiem przebiegu reakcji i wydzielania produktu gazowego lub będącą efektem reakcji pomiędzy składnikiem atmosfery

gazowej a próbką (rodzaj gazu tworzącego atmosferę otaczającą próbkę oraz szybkość jego przepływu), możliwość występowania reakcji następczych i równoległych oraz

zależność parametrów kinetycznych badanej substancji od składu i ciśnienia atmosfery otaczającej próbkę, a także wielkość efektów cieplnych odpowiadających za sygnały DTA.

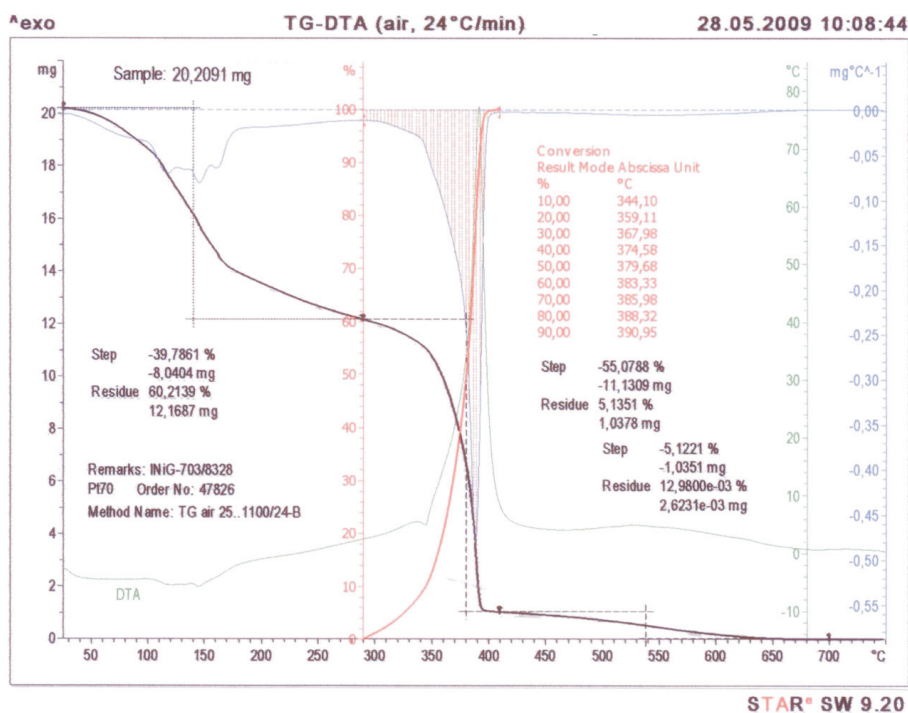
### Omówienie wyników badań stabilności termicznej substancji detergentowych wykonanych z wykorzystaniem metod TG i DTA

W celu oceny stabilności termicznej zsyntezowanych substancji o potencjalnych właściwościach detergentowych (Detergent 1, 2 i 3) oraz próbki handlowego dodatku detergentowego (Detergent 4), w Laboratorium Analizy Termicznej Instytutu Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia” w Kędzierzynie Koźlu wykonano pomiary efektów cieplnych: metodą termogravimetryczną i różnicowej analizy termicznej. Zarejestrowane krzywe TG, DTG i DTA przedstawiono na rysunkach 1–4.

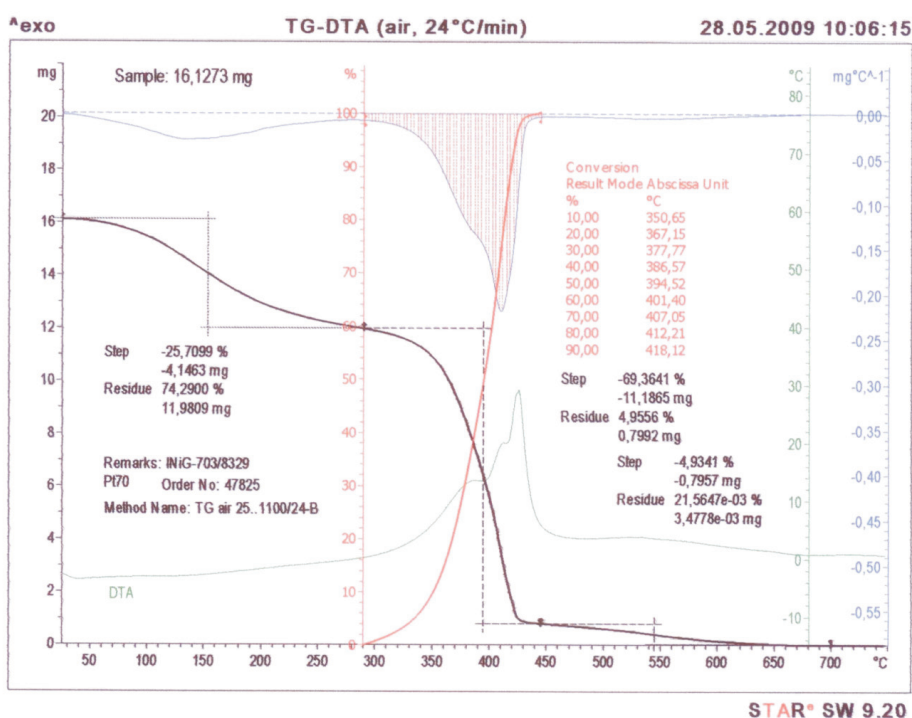
Zsyntezowane substancje to produkty acylowania poliamin bezwodnikiem polialkylenobursztynowym. Substancja aktywna handlowego dodatku detergentowego (dodatek detergentowy 4) zawiera amidowe oraz imidowe grupy funkcyjne.

Pomiary TG-DTA przeprowadzono w atmosferze powietrza ( $100 \text{ ml} \times \text{min}^{-1}$ ), dla próbek analitycznych o takich masach, aby ciężar substancji suchej (tzn. po odparowaniu rozpuszczalnika) wynosił 12 mg (zawartości rozpuszczalników w próbkach wyznaczono na podstawie wstępnych oznaczeń TG), w naczynku Pt 70  $\mu\text{l}$ , przy szybkości ogrzewania  $\beta = 24^\circ\text{C} \times \text{min}^{-1}$ , w zakresie temperatur  $25 \div 750^\circ\text{C}$ .

Interpretując wyniki badań TG i DTA szczególną uwagę zwrócono na warunki, w jakich badania te zostały przeprowadzone. Powietrze tworzące atmosferę

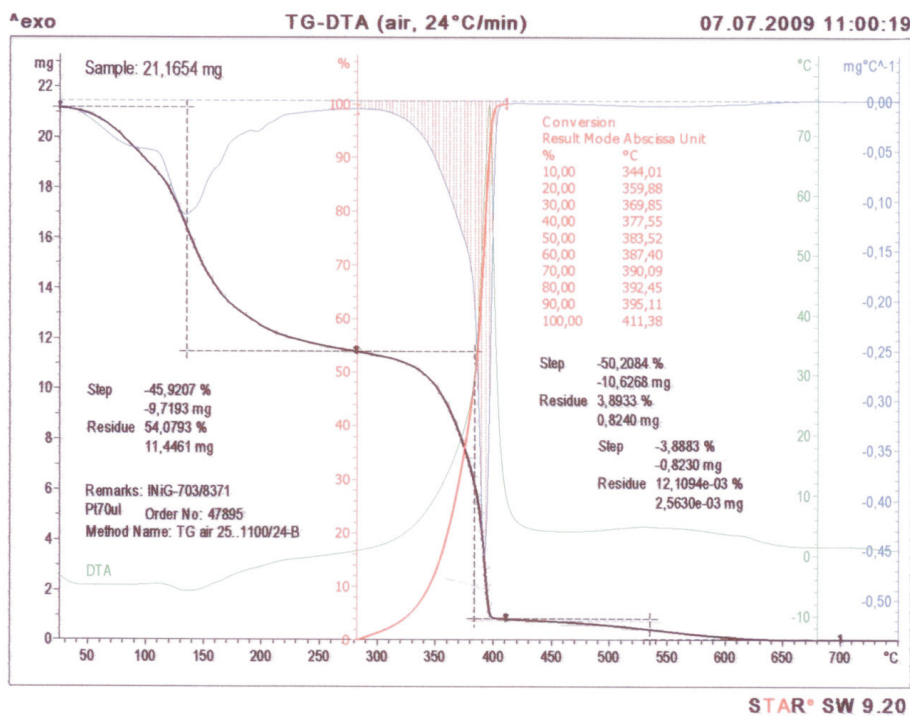


Rys. 1. Krzywe TG, DTG i DTA dodatku detergentowego nr 1

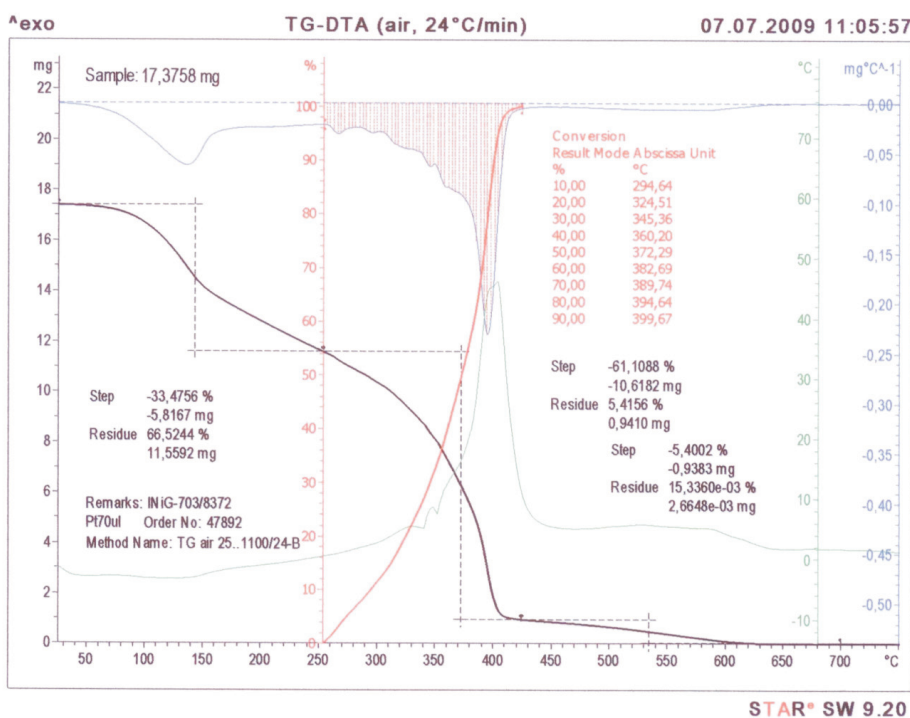


Rys. 2. Krzywe TG, DTG i DTA dodatku detergentowego nr 2





Rys. 3. Krzywe TG, DTG i DTA dodatku detergentowego nr 3



Rys. 4. Krzywe TG, DTG i DTA dodatku detergentowego nr 4

otaczającą próbkę może wpływać na obniżenie temperatury rozkładu badanych substancji, jednak wykonanie pomiarów w atmosferze gazu obojętnego nie odzwierciedlałoby warunków panujących w układzie wtrysku paliwa i w komorze spalania silnika. Istotny wpływ na uzyskane wyniki może mieć również materiał, z którego wykonane są naczynka

obserwuje się 50-proc. (*m/m*) rozkład termiczny wszystkich badanych substancji (372,29÷394,52°C) jest znacznie węższy niż w przypadku rozkładu 10% (*m/m*) masy substancji aktywnych (294,64÷350,65°C). Najwyższą temperaturą rozkładu 50% (*m/m*) masy substancji aktywnej charakteryzuje się próbka Detergent 2.

pomiarowe – platyna zazwyczaj katalizuje procesy utleniania substancji organicznych, jednak w pomiarach substancji ciekłych nie stosuje się materiałów ceramicznych o wysokiej porowatości, absorbujących badaną substancję. W przeprowadzonych pomiarach ograniczono do minimum wpływ na uzyskane wyniki wielkości efektów cieplnych (odpowiadających za sygnały DTA) oraz przewodnictwa cieplnego i pojemności cieplnej próbki, poprzez zastosowanie niewielkich naważek badanych dodatków.

W tabelicy 1 zestawiono wyznaczone w pomiarach termogravimetrycznych temperatury, charakteryzujące wybrane wartości ubytku masy badanych próbek.

Na podstawie otrzymanych wyników badań termogravimetrycznych stwierdzono, że rozkład termiczny substancji aktywnej dodatku Detergent 2 rozpoczyna się w najwyższej temperaturze; 10-proc. (*m/m*) ubytek masy substancji aktywnej tego dodatku obserwowany jest w temperaturze 350,65°C. W przypadku dodatków Detergent 1 i Detergent 3; 10-proc. (*m/m*) rozkład substancji obserwowany jest odpowiednio w temperaturach 344,10°C i 344,01°C, natomiast w przypadku dodatku handlowego Detergent 4 – 10% (*m/m*) masy substancji aktywnej ulega przemianom chemicznym w temperaturze do 294,64°C, czyli niższej o ponad 50°C niż w przypadku dodatku Detergent 2.

Zakres temperatur, w którym obserwuje się 50-proc. (*m/m*) rozkład termiczny wszystkich badanych substancji (372,29÷394,52°C) jest znacznie węższy niż w przypadku rozkładu 10% (*m/m*) masy substancji aktywnych (294,64÷350,65°C). Najwyższą temperaturą rozkładu 50% (*m/m*) masy substancji aktywnej charakteryzuje się próbka Detergent 2.

Tablica 1. Temperatury wybranych wartości ubytku masy badanych próbek

Ubytek masy [% (m/m)]	Temperatura [°C]			
	Detergent 1	Detergent 2	Detergent 3	Detergent 4 (dodatek handlowy)
<b>10</b>	<b>344,10</b>	<b>350,65</b>	<b>344,01</b>	<b>294,64</b>
20	359,11	367,15	359,88	324,51
30	367,98	377,77	369,85	345,36
40	374,58	386,57	377,55	360,20
<b>50</b>	<b>379,68</b>	<b>394,52</b>	<b>383,52</b>	<b>372,29</b>
60	383,33	401,40	387,40	382,69
70	385,98	407,05	390,09	389,74
80	388,32	412,21	392,45	394,64
<b>90</b>	<b>390,95</b>	<b>418,12</b>	<b>395,11</b>	<b>399,67</b>

W zakresie temperatur od 390,95°C do 418,12°C przemianom chemicznym ulega 90% (m/m) substancji aktywnych wszystkich badanych próbek. Najniższą temperaturą rozkładu 90% (m/m) masy substancji aktywnej charakteryzuje się próbka Detergent 1, natomiast najwyższą – próbka Detergent 2. Próbką o najniższej temperaturze rozkładu 10% (m/m) i 50% (m/m) masy substancji aktywnej charakteryzuje się stosunkowo wysoką temperaturą ubytku 90% (m/m) masy tej substancji.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że najwyższą stabilność termiczną posiada dodatek zawierający 1,58% (m/m) azotu całkowitego (Detergent 2), a nieznacznie gorszą odporność termiczną – dodatek zawierający 2,62% (m/m) tego pierwiastka (Detergent 3). Stosunkowo niską stabilnością wyróżnia się dodatek zawierający 3,90% (m/m) azotu (Detergent 1), natomiast handlowy dodatek detergentowy (Detergent 4), zawierający 3,25% (m/m) azotu, charakteryzuje znacznie niższa

(niż dla zsyntezowanych dodatków) temperatura, w której rozpoczyna się proces rozkładu substancji aktywnej – i równocześnie znacznie wolniejsze tempo przemian termicznych.

Zarejestrowane krzywe różnicowej analizy termicznej DTA charakteryzują intensywne maksima występujące w zakresie temperatur 250÷420°C oraz minima (o bardzo niskiej intensywności) obserwowane w zakresie 100÷200°C. Intensywne maksima na krzywych DTA ilustrują przemiany substancji aktywnych badanych dodatków o charakterze egzotermicznym. W temperaturach powyżej 250°C

następuje utlenianie organicznych substancji aktywnych dodatków, w atmosferze powietrza przepływającego przez układ pomiarowy. Krzywe DTA dodatków Detergent 1 oraz Detergent 3 charakteryzują pojedyncze efekty egzotermiczne; w przypadku dodatku Detergent 2 obserwowane są 3 etapy procesu rozkładu, natomiast handlowy dodatek detergentowy Detergent 4 charakteryzuje kilka, następujących po sobie efektów egzotermicznych.

Krzywe DTA dodatków Detergent 1 i Detergent 3 – poza wyraźnymi efektami egzotermicznymi – charakteryzują dodatkowo efekty endotermiczne, związane z procesem odparowania rozpuszczalników, jednak (ze względu na małe ciepło właściwe rozpuszczalników substancji aktywnych dodatków) proces ten charakteryzuje się niewielką intensywnością, której miarą jest pole powierzchni nad krzywą DTA w zakresie temperatur 100÷200°C. Na krzywych DTA dodatków Detergent 2 oraz Detergent 4 efekt ten – w zastosowanych warunkach pomiarów – nie był obserwowany.

## Podsumowanie

Na podstawie analizy otrzymanych wyników można stwierdzić, że wszystkie zsyntezowane dodatki charakteryzują się wysokimi temperaturami rozkładu substancji aktywnych, a proces rozkładu tych substancji rozpoczyna się w górnej granicy temperatur osiąganych w końcówkach wtryskiwaczy nowoczesnych silników z bezpośrednim wtryskiem paliwa typu *common rail*.

Początek rozkładu substancji aktywnej handlowego dodatku detergentowego (Detergent 4) obserwowany jest

jednak w temperaturze niższej o około 50°C niż w przypadku dodatków zsyntezowanych w laboratorium TC/INiG. Należy podkreślić, że warunki w jakich przeprowadzono badanie nie odzwierciedlają rzeczywistych warunków panujących w układzie wtrysku paliwa czy też w komorze spalania silnika, zatem uzyskane rezultaty należy interpretować jedynie jako porównanie stabilności termicznej wybranej grupy dodatków w wytypowanych warunkach badania.

Artykuł nadesłano do Redakcji 22.11.2010 r. Przyjęto do druku 13.01.2011 r.

Recenzent: prof. dr Michał Krasodowski

## Literatura

- [1] Aleman-Vazquez L.O., Villagomez-Ibarra J.R.: *Fuel, Polyisobutenylsuccinimides as detergents and dispersants in fuel: infrared spectroscopy application*. 80, 965–968, 2001.
- [2] Krasodomski M., Krasodomski W.: *Zastosowanie metod analizy termicznej w badaniach produktów naftowych*. Prace Instytutu Nafty i Gazu nr 159, Kraków 2009.
- [3] Małecki A.: *Wpływ różnych czynników na wyniki pomiarów DTA/DSC/TG*. Materiały konferencyjne – III Szkoła Analizy Termicznej, s. 77–159. Zakopane 2002.
- [4] Pielichowski K.: *Zastosowanie analizy termicznej w badaniu materiałów organicznych*. Materiały konferencyjne – III Szkoła Analizy Termicznej, s. 115–160, Zakopane 2002.
- [5] Schultze D.: *Termiczna analiza różnicowa*. PWN, Warszawa 1974.
- [6] Wesolowski M.: *Thermochimica Acta. Thermal analysis of petroleum products*. 46, s. 21–45, 1981.
- [7] Zgłoszenie pat. US2008/0196586 A1-BASF Aktiengesellschaft, Karl J., Schaper G.: *Use of detergent additives for reducing particle amount in the exhaust gas of direct injection diesel engines*.
- [8] Zgłoszenie pat. WO2009/040586A1 – INOSPEC LIMITED, Macmillan J.A.: *Additives for Diesel Engines*.



Dr Grażyna ŻAK – absolwentka studiów magisterskich i doktoranckich na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego. Adiunkt w Zakładzie Dodatków i Nowych Technologii Chemicznych Instytutu Nafty i Gazu w Krakowie. Prowadzi prace naukowo-badawcze związane z opracowywaniem technologii wytwarzania oraz badania dodatków i pakietów dodatków do paliw naftowych oraz biopaliw.