

Michał Krasodomski, Wojciech Krasodomski  
*Institut Nafty i Gazu, Kraków*

# Badania trwałości termicznej dodatków dyspergująco-myjących do paliw silnikowych z wykorzystaniem technik analizy termicznej

## Część I. Stan wiedzy

### Wstęp

Podstawowym zadaniem dodatków w rodzaju dyspergatorów jest ułatwienie rozproszenia określonego składnika układu, składającego się co najmniej z dwóch niemieszających się faz, w fazie stanowiącej podstawowy składnik mieszaniny. W silnikach spalinowych dyspergowane są zatem zarówno kropelki paliwa w powietrzu podczas tworzenia mieszanki (dyspersja cieczy w gazie), jak i substancje powstające podczas spalania paliwa w oleju smarowym (dyspersja cieczy lub ciała stałego w cieczy). Substancje powierzchniowo czynne wykorzystuje się również w wielu procesach technologicznych, a także są one składnikami różnych grup produktów naftowych, jako substancje poprawiające ich właściwości użytkowe – dodatki uszlachetniające. W niniejszej pracy główną uwagę poświęcono dyspergatorom stosowanym przy uszlachetnianiu paliw silnikowych.

Współczesne silniki spalinowe samochodów osobowych są zasilane praktycznie dwoma rodzajami paliwa: benzyną silnikową i olejem napędowym. Paliwa te są traktowane jako elementy konstrukcyjne silników i z tego względu oprócz swojej podstawowej funkcji, którą jest dostarczanie energii, muszą współpracować z pozostałymi elementami w sposób zapewniający ich prawidłowe działanie. Podstawową różnicą między składnikami węglowodorowymi zawartymi w obu wspomnianych rodzajach paliwa jest zakres ich temperatur wrzenia, wyższy w przypadku oleju napędowego. Z tego też względu podstawowym biokomponentem stosowanym w komponowaniu benzyn

jest alkohol etylowy, w niektórych krajach – metylowy. W olejach napędowych składnikiem pochodzenia biologicznego są estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME) o odpowiednio wyższej temperaturze wrzenia. Do obu tych paliw wprowadza się obecnie komponenty pochodzące z surowców odnawialnych, roślinnych bądź zwierzęcych.

Rosnącym wymaganiom technicznym – związanym z procesami spalania w komorach silników, zarówno o zapłonie iskrowym (benzyna), jak i samoczynnym (olej napędowy), oraz konieczności utrzymania linii zasilania paliwem i elementów komór spalania w czystości – towarzyszą prace nad uzyskaniem pakietów odpowiednich dodatków uszlachetniających, umożliwiających usuwanie utworzonych nagarów, jak i zapobieganie ich tworzeniu oraz osadzaniu się na częściach układu dolotowego i wydechowego, a także w komorze spalania.

Współczesne benzyny silnikowe oprócz stosowanych klasycznie komponentów węglowodorowych zawierają związki tlenowe o charakterze eterów (np. eter metylo-tert-butylowy – EMTB) oraz alkohole, głównie etanol, jako komponent biodegradowalny. Stosowane obecnie dodatki uszlachetniające benzyny silnikowe mają na celu między innymi zapobieganie korozji elementów metalowych układu paliwowego, zabezpieczenie paliwa przed utlenianiem w czasie przechowywania, a także utrzymanie w czystości komory spalania, wtryskiwaczy i zaworów. Ta ostatnia grupa połączeń to związki powierzchniowo czynne.

Informacje o stosowanych przez firmy substancjach są zwykle skromne i ograniczają się na przykład do stwierdzenia, że jest to mieszanina polibutenoamin i polieterów, niekiedy mówi się o polieteroaminach. Bardziej szczegółowe informacje dostępne są w literaturze patentowej, lecz są one zwykle znacznie rozbudowane o elementy zmierzające do utrzymania priorytetu właściciela patentu i trudne do zidentyfikowania.

Przyjmuje się [15], że stosowane obecnie oleje napędowe mogą zawierać takie substancje modyfikujące ich właściwości jak:

- dodatek poprawiający płynność paliwa, modyfikujący wielkość powstających kryształów parafin i ich łączenie się (*fluidity improver*),
- dyspergator parafin, zwiększający stopień rozdrobnienia krystalizujących, stałych węglowodorów naftowych (*wax dispersant*),
- dodatek podwyższający liczbę cetanową (*cetane improver*),
- dodatek myjący, obniżający napięcie powierzchniowe na granicy faz depozytów (żywic, laków, nagarów) osadzających się na częściach silnika (*detergent*),
- dodatek zwiększający przewodnictwo elektryczne, zmniejszający zagrożenie pożarowe związane z wyładowaniem elektryczności statycznej, stosowany głównie w paliwach lotniczych (*conductivity improver*),
- inhibitor korozji, oddziałujący z powierzchnią metalową, pozostającą w kontakcie z paliwem (*corrosion improver*),
- dodatek zapobiegający powstawaniu piany podczas intensywnego przelewania paliwa (*defoamant*),
- dodatek smarnościowy (*lubricity improver*), dodatek poprawiający spalanie (*combustion improver*), biocydy (*biocides*),
- dodatek usuwający wodę (zamglenie) (*dehazer*),
- dodatek stabilizujący, zapobiegający przemianom zachodzącym podczas przechowywania paliwa (*stabilizer*),
- dodatek przeciwutleniający (*antioxidant*),

- barwniki i znaczniki (*dyes, markers*),
- substancje zapachowe (*odorant*).

Można zauważyć, że działanie niemal połowy z wymienionych dodatków jest związane z ich aktywnością powierzchniową, a co za tym idzie może wykazywać zarówno synergizmy, jak i antagonizmy. Dlatego odpowiedni dobór składników pakietu wymaga sprawdzenia kompatybilności poszczególnych substancji. Interesujące informacje o dodatkach stosowanych do uszlachetniania paliw silnikowych, a zwłaszcza o historii ich wprowadzania i oddziaływaniu na środowisko oraz na temat poziomów dozowania, podano w pracy [15]. Niewątpliwie pierwszymi dodatkami, stosowanymi już od ponad dziewięćdziesięciu lat, były dodatki poprawiające proces spalania paliwa, dodatki poprawiające liczbę oktanową, zapobiegające „stukaniu” silnika benzynowego oraz dodatki podnoszące liczbę cetanową, ułatwiające zapłon mieszanki paliwo-powietrznej w silnikach o zapłonie samoczynnym, w których paliwem był olej napędowy. Niewiele krócej wykorzystywane są substancje barwiące paliwo oraz inhibitory utleniania. Rozwój konstrukcji silników spalinowych i dążenie do podwyższania ich sprawności już niemal siedemdziesiąt lat temu spowodowały wprowadzenie dodatków modyfikujących osady i utrzymujących komorę spalania w odpowiedniej czystości. Problem ten najsilniej występował w silnikach o zapłonie samoczynnym, lecz już w latach sześćdziesiątych ubiegłego wieku wprowadzono podobnie działające dodatki do silników o zapłonie iskrowym, a stopniowe zaostrzanie się wymagań dotyczących ochrony środowiska prowadziło do takich modyfikacji paliwa, które powinny pozwolić na utrzymywanie silnika w zadowolającym stanie technicznym, mimo jego pracy w coraz bardziej wyłożonym reżimie obciążeń cieplnych. Dodatkowe problemy stworzyło wyeliminowanie z paliwa toksycznego ołowiu, wpływające na bezawaryjną pracę zaworów, co skutkowało koniecznością stosowania odpowiednich dodatków, a następnie zmiany materiałów konstrukcyjnych oraz stopniowe usuwanie związków siarki, wpływające na pogarszanie właściwości smarnych paliwa.

### Depozyty w silnikach spalinowych

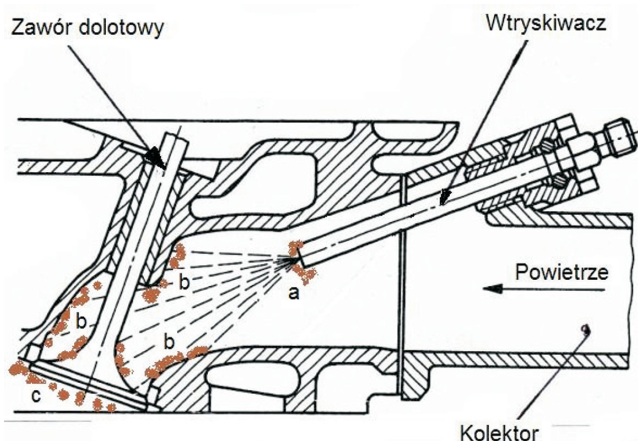
Wspólną cechą współczesnych silników spalinowych jest ich rosnąca złożoność, a co za tym idzie – wzrastające wymagania utrzymania czystości elementów układu paliwowego i komory spalania w silniku.

Obecnie stosowane powszechnie paliwa to benzyny, wykorzystywane do silników o zapłonie iskrowym (ZI), oraz oleje napędowe, używane w silnikach o zapłonie sa-

moczynnym (ZS). Ze względu na właściwości stosowanego paliwa, a przede wszystkim jego lotność, można wskazać dwa podstawowe sposoby jego dostarczania do komory spalania. W silnikach ZI wtrysk paliwa następuje do kolektora ssącego, z którego mieszanka paliwowo-powietrzna zostaje wprowadzona do komory spalania przez zawór. W komorze tej po sprężeniu mieszanki zostaje – przez

iskrę elektryczną – zainicjowany zapłon, wyzwalający energię paliwa.

W silnikach o zapłonie iskrowym istnieją trzy obszary, w których mogą pojawiać się depozyty (rysunek 1), a są to: okolice końcówki wtryskiwacza (a), powierzchnie zaworu dolotowego (b) i ściany komory spalania (c).



Rys. 1. Osady w systemie dolotowym silnika spalinowego

W pierwszym obszarze (a), ze względu na temperaturę, która z oczywistych względów nie może przekroczyć temperatury samozapłonu mieszanki paliwowo-powietrznej, można oczekiwać pewnego gromadzenia się substancji trudno lotnych, które powstały w wyniku koalescencji cząstek zdyspergowanego paliwa, pozostałych po wprowadzeniu mieszanki do kolektora ssącego. Oprócz najcięższych składników paliwa mogą tu pozostawać substancje wielkocząsteczkowe, na przykład pewne grupy dodatków uszlachetniających, które w trakcie pracy silnika mogą się przemieszczać się w kierunku zaworu dolotowego (b), o ile nie wykazują zdolności do polimeryzacji i bardzo wysokiej lepkości w obserwowanych temperaturach.

Temperatury zaworu dolotowego ulegają znacznym wahaniom, jest on bowiem chłodzony w czasie zasysania mieszanki paliwowo-powietrznej i ekstremalnie ogrzewany w czasie jej spalania, stąd można przypuszczać, że depozyty tworzące się na zaworze dolotowym i w komorze spalania (c) będą przede wszystkim stanowiąc produkty przemian termicznych składników częściowo osadzonych w układzie dolotowym, przy czym ze względu na drastyczne warunki termiczne mogą tu powstawać polimeryczne laki, żywice, a nawet depozyty węglowe typu koksu. Należy również pamiętać o tym, że stosunek paliwa do utleniającego go powietrza, bliski stechiometrycznemu, nie uwzględnia konieczności dodatkowego utleniania gromadzących się depozytów.

Ściany komory spalania również poddawane są zmiennym oddziaływaniom temperatury, z tym, że o mniej-

szej amplitudzie wahań. Występuje tu jednak dodatkowy czynnik: olej silnikowy. Zadaniem oleju silnikowego jest utrzymanie w czystości powierzchni komory spalania oraz tłoka silnika, a zatem oprócz wymagań dotyczących odporności termicznej i zdolności dyspergowania powstających w silniku osadów nie może on w niekorzystny sposób oddziaływać ze składnikami paliwa, co bardziej szczegółowo zostało omówione w dalszej części pracy.

W przypadku silników o zapłonie samoczynnym mieszanka paliwowo-powietrzna jest zwykle tworzona w komorze spalania, stąd można wskazać dwa obszary powstawania depozytów w silniku: okolice wtryskiwacza i ściany komory spalania. Badania związane teorią tworzenia się mieszanek paliwowych [7] doprowadziły do opracowania sposobów modelowania kształtu i przemian strugi mieszanki paliwowej wtryskiwanej do silnika w zależności od konstrukcji wtryskiwacza i warunków panujących w komorze spalania oraz optymalizacji procesu tworzenia mieszanki. Jednak wszystkie te rozważania oparte są na założeniu niezmienności geometrii elementów układu wtryskowego, a zatem na jego stałej czystości, czyli braku jakichkolwiek osadów na powierzchniach kontaktujących się z paliwem wprowadzanym do komory spalania. Komora ta jest podstawowym elementem silnika, a jej czystość zależy zarówno od komponentów stosowanego paliwa, jak i od jakości stosowanego oleju silnikowego [14], w którym powinny być gromadzone wszystkie depozyty zmywane ze ścianek cylindra.

Należy tu zauważyć, że pochodzenie i natura depozytów odkładanych na ściankach cylindra są inne od charakteru laków zanieczyszczających elementy układu dolotowego silnika (wtryskiwacze, zawór dolotowy). W przypadku komory spalania mamy bowiem do czynienia z mieszaniną produktów degradacji termicznej oleju silnikowego oraz niedopalonych pozostałości mieszanki paliwowo-powietrznej, podczas gdy zanieczyszczenia okolic dyszy wtryskiwaczy czy zaworu dolotowego są związane głównie z produktami rozkładu termicznego komponentów paliwa, w tym również dodatków uszlachetniających.

Oba rodzaje osadów są wynikiem przemian termicznych substancji obecnych w komorze spalania, z tym, że depozyty tworzące się na ściankach komory zawierają oprócz produktów degradacji termicznej silnikowego oleju smarowego substancje utworzone w wyniku niepełnego spalania komponentów stosowanego paliwa. Tworzące się substancje są zmywane przez obiegowy olej silnikowy i usuwane z komory spalania. Depozyty osadzające się na elementach wtryskiwaczy pochodzą przede wszystkim z komponentów paliwa. W otoczeniu strugi paliwa

wstrzykiwanego z dużą prędkością do komory spalania zgodnie z prawem Bernoulliego następuje spadek ciśnienia, w wyniku czego powstają turbulencje, których efektem z kolei jest wytworzenie wstecznych ruchów mieszanki paliwowej i osadzanie się nieodparowanych kropeł paliwa w pobliżu dyszy wtryskowej, odparowanie składników lotnych, a następnie postępująca degradacja termiczna gromadzącego się materiału.

Dodatki stosowane w celu utrzymania silnika spalinowego w czystości powinny zatem spełniać następujące funkcje:

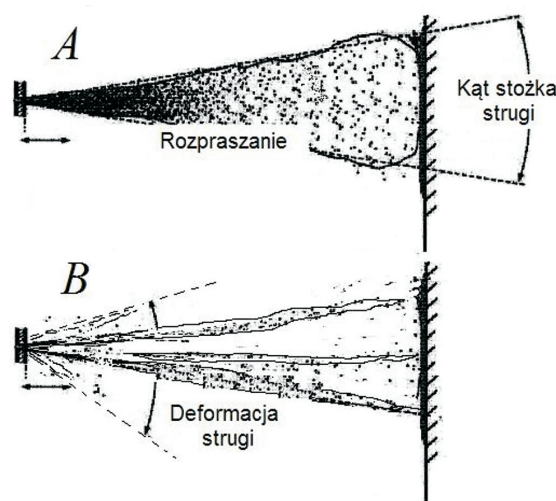
- umożliwiać maksymalne zdyspergowanie cząstek paliwa w fazie gazowej, dla zapewnienia całkowitego spalania jego komponentów,
- nie tworzyć stałych lub polimerycznych produktów przemian termicznych, z których mogą powstawać depozyty odkładane na ściankach komory spalania,
- ułatwiać dyspergowanie depozytów osadzonych na powierzchniach układu dolotowego.

Problemy zapobiegania osadzaniu się depozytów na zaworach i wtryskiwaczach układu paliwowego są szczególnie trudne w przypadku olejów napędowych. Biokomponent wprowadzany do benzyn (alkohol etylowy) wykazuje dużą stabilność termiczną i nie tylko nie zwiększa tendencji paliwa do tworzenia nagarów czy laków, ale nawet w istotny sposób zapobiega temu zjawisku. Z tego względu większość pojawiających się obecnie prac jest związana z dyspergatorami wykorzystywanymi do uszlachetniania olejów napędowych.

Jak już wspomniano, dodatki dyspergujące stosowane są przy uszlachetnianiu paliw silnikowych, a szczególnie olejów napędowych. Ich cel stanowi utrzymanie w czystości systemu paliwowego, a zwłaszcza niedopuszczenie do powstawania osadów na zaworach i wtryskiwaczach paliwa. Zanieczyszczenia tworzone na tych elementach mają bezpośredni, negatywny wpływ na skład powstającej mieszanki paliwowo-powietrznej i uzyskiwanie odpowiedniego poziomu sprężenia gazów podczas pracy silnika.

Źródłami tworzenia się laków czy nagarów na elementach układu wtrysku paliwa w silnikach o zapłonie samoczynnym mogą być wyżej wrzące, niespalone składniki frakcji węglowodorowych paliwa oraz oleju smarującego silnik – i z tego rodzaju substancjami mamy do czynienia przy stosowaniu paliw niezawierających biokomponentów.

Biodiesel, pod wpływem temperatury, powietrza i czasu, ulega przemianom. Estry metylowe (etylowe) kwasów tłuszczowych – FAME czy FAEE – zawierają nienasycone kwasy tłuszczowe, które z racji swej reaktywności mogą ulegać oligomeryzacji i polimeryzacji. Powstają przy tym związki wielkocząsteczkowe (często nierozpuszczalne w węglowodorach), tworzące depozyty, które z racji obecności polarnych grup karboksylowych mogą wykazywać zwiększone powinowactwo do powierzchni metalowych. Osadzając się na powierzchniach układu wtrysku paliwa, tego rodzaju substancje poddawane są działaniu wysokich temperatur, co prowadzi do ich dalszej kondensacji z wytworzeniem substancji o charakterze laków i żywic. Stąd wprowadzane do oleju napędowego biokomponenty można uważać za dodatkowe źródło tworzenia depozytów: osadów, laków, żywic i nagarów na elementach układu paliwowego oraz komory spalania. Zjawisko to może prowadzić do pokrywania takimi osadami wtryskiwaczy oraz powierzchni pomp paliwa, zwłaszcza pracujących we współczesnych układach *Common Rail*, pogarszając parametry eksploatacyjne silnika (zmniejszenie światła przewodów wtryskiwaczy zmniejsza ilość paliwa podawanego do silnika, a osady na zaworach powodują straty stopnia sprężania). Zmiany formy strugi paliwa wprowadzanego do komory spalania silnika o zapłonie samoczynnym przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 2. Wpływ osadzania się depozytów na postać strugi paliwa

A – czysty wtryskiwacz, B – osadzone depozyty

### Techniki analizy termicznej

Biorąc pod uwagę fakt, że tworzenie się laków, żywic czy nagarów na elementach układu dolotowego silnika

oraz w komorze spalania ma ścisły związek z przemianami składników paliwa i oleju silnikowego, zachodzą-

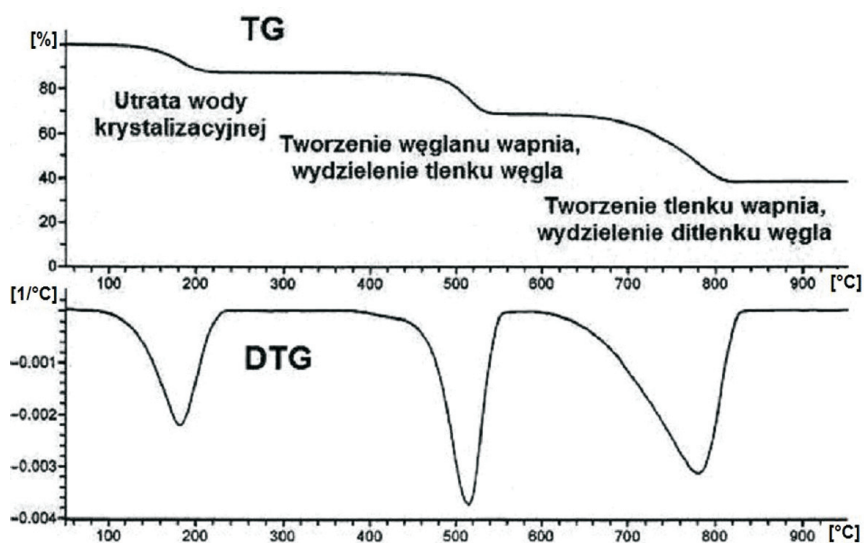
cymi pod wpływem temperatury, przyjęto, że najbardziej odpowiednią techniką badawczą w tym zakresie będzie analiza termiczna.

Pod pojęciem analizy termicznej rozumie się, zgodnie z zaleceniami ICTAC (*International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry*), badanie zależności pomiędzy określoną właściwością substancji a jej temperaturą, podczas gdy próbka jest ogrzewana lub oziębiana w kontrolowanych warunkach. Szczegółowy opis technik wykorzystywanych w analizie termicznej produktów naftowych przedstawiono we wcześniej opracowanej monografii [13].

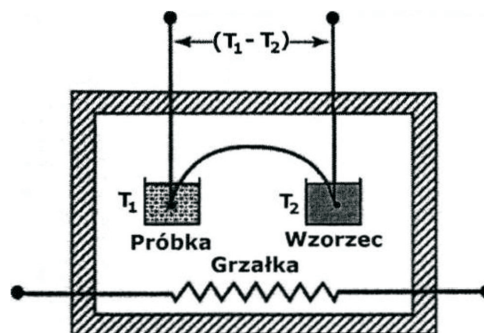
Dodatki stosowane w charakterze dyspergatorów są zwykle substancjami polimerycznymi, które w swojej strukturze zawierają domeny o różnej polarności. Wykazują one powinowactwo do powierzchni dyspergowanych zawiesin, a jednocześnie umożliwiają ich rozproszenie w środowisku węglowodorowym o niskiej polarności. Mając na uwadze ten fakt, szczególną uwagę zwrócono na techniki analizy termicznej wykorzystywane w analizie polimerów, z których najpopularniejsze to: różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC), termogravimetria (TGA) oraz różnicowa analiza termiczna (DTA) [11]. Szczególnie interesujące jest połączenie termogravimetrii z analizą termiczną, ponieważ podczas pojedynczej procedury analitycznej prowadzone są jednocześnie pomiary dwóch parametrów, to jest zmian masy i efektów cieplnych.

Przykładowe krzywe zmian masy (TG) i jej różniczek (DTG) pokazano na rysunku 3, a najprostszy system analizy termicznej – na rysunku 4.

Ciepło dostarczane przez grzałkę w termostatowanym pojemniku ogrzewa w jednakowy sposób zarówno badaną próbkę, jak i obojętny materiał wzorcowy. W przypadku



Rys. 3. Przykład analizy termogravimetrycznej wzorcowego szczawianu wapnia



Rys. 4. Schemat pomiaru zmian temperatury podczas różnicowej analizy termicznej

braku efektów energetycznych, związanych z reakcją chemiczną bądź przemianami fazowymi, nie obserwuje się zmian różnicy temperatury tygla z próbką wobec materiału wzorcowego. Zachodzące reakcje chemiczne, np. spalanie materiału organicznego czy przemiany fazowe związane z wydzielaniem ciepła (efekt egzotermiczny), obserwuje się na termogramie w postaci pików wykazujących maksima zmian temperatury. Odpowiednio reakcje związane z poborem energii sygnalizują minima wykresu różnicy temperatur.

Technika DTA jest zwykle łączona z termogravimetrią (TG), która umożliwia jednocześnie śledzenie zmian masy próbki podczas ogrzewania. Ułatwia to szczegółową interpretację obserwowanych zjawisk. Podstawowym elementem termogravimetru jest waga, umożliwiająca precyzyjne pomiary zmian masy próbki, co przy naważkach badanej substancji rzędu kilku miligramów jest stosunkowo trudne, lecz obecnie konstruowane wagi kompensacyjne umożliwiają pomiar zmian masy nawet rzędu 0,1 ng.

Skaningowa kalorymetria różnicowa (DSC) umożliwia pomiar różnicy strumieni ciepła płynących pomiędzy wzorcem, badaną próbką i czujnikiem, dokonywany w warunkach izotermicznych lub przy programowanym narastaniu temperatury.

Sygnałem analitycznym jest albo moc dostarczana do dwóch niezależnie sterowanych termostatów (kompensacja mocy), albo różnica temperatur próbki i wzorca (metoda przepływu ciepła). Praktycznie metoda przepływu ciepła zbliżona jest do wspomnianych wcześniej technik DTA i TGA. Tu również badaną próbkę i wzorzec ogrzewa się w jednakowych warunkach, mierząc różnicę temperatury próbki

i wzorca, a podstawową różnicą tych technik jest sposób prowadzenia pomiaru, zwłaszcza zaś budowa głowicy pomiarowej.

Technika ta jest najczęściej wykorzystywana w badaniach kinetyki reakcji, a połączenie jej z pomiarem termograwimetrycznym stanowi doskonałe narzędzie do badań właściwości substancji, znane pod nazwą STA (*Sy-multanic Thermo Analysis*). Badanie struktur polimerycz-

nych technikami analizy termicznej jest wykorzystywane stosunkowo szeroko [11], przy czym na uwagę zasługują badania takich zjawisk jak: określenie stopnia krystaliczności polimeru, zjawiska stanu szklistego, określanie zakresu temperatur topnienia oraz pomiar entalpii przemian fazowych. Szczególnie interesujące jest zastosowanie technik DTA i DSC w badaniach stabilności termicznej i oksydacyjnej polimerów.

### Wpływ warunków analizy na uzyskiwane wyniki [12]

Ponieważ technika termograwimetryczna jest głównym przedmiotem niniejszej pracy, została ona omówiona nieco szerzej, przy czym przede wszystkim wskazano podstawowe czynniki wpływające na jakość prowadzonych oznaczeń. Podczas analizy mierzonymi parametrami są masa próbki i temperatura. We współczesnych termograwimetrach układ wagowy chroniony jest przed wpływami zewnętrznymi, niemniej w czasie analizy na jego wskazania mogą wpływać turbulencje gazu stanowiącego środowisko pomiarowe, kondensacja par lotnych składników na elementach wagi, reakcje badanej substancji z materiałem tygla, siły magnetyczne i/lub elektrostatyczne, a także dryft urządzeń elektronicznych. Należy również pamiętać, że środowisko, w którym prowadzi się pomiar masy, ulega zmianie. Gaz otaczający próbkę zostaje ogrzewany i zmienia się jego gęstość, co wpływa na wynik pomiaru masy badanej substancji, ponieważ zmianie ulega jej wyporność hydrostatyczna. Dla przykładu siła wyporu powietrza działająca w temperaturze 25°C na ciało o objętości 1 ml wynosi 1,18 mg, a po ogrzaniu go do temp. 1100°C – około 0,18 mg, co oznacza, że próbka po ogrzaniu zwiększyła pozornie masę o 1 mg. W przypadku substancji organicznych o gęstości bliskiej 1 g/ml oznacza to zmianę masy rzędu 0,1%, co przy naważce kilku miligramów i precyzji pomiaru zmian masy rzędu 0,1 µg jest wielkością znaczącą.

Kolejnym czynnikiem wpływającym na wyniki termograwimetrii jest stopień rozdrobnienia próbki. Istotą sprawy jest tu uzyskanie możliwie minimalnego gradientu temperatury wewnątrz badanego materiału, co zawęża przedział temperatur, w których zachodzi określona przemiana czy reakcja chemiczna. Wartość pomiaru zmiany temperatury zależy od prędkości ogrzewania, przewodnictwa cieplnego zarówno materiału tygla, jak i badanej próbki, na co z kolei mają wpływ jednorodność próbki oraz stopień jej sprasowania (usunięcie izolującego gazu z wnętrza próbki), wartości entalpii zachodzących procesów oraz parametry konstrukcyjne zestawu piec–czujniki. Istotny może być również sposób ustawienia tygla z próbką i wzorcem oraz

możliwość reagowania materiału tygla z próbką. Oczywiście i tu należy liczyć się z możliwością dryftu elektronicznego. Należy w tym miejscu zwrócić również uwagę na fakt, że niektóre z wymienionych czynników działają przeciwnie. Zwiększenie wartości entalpii wymaga zwiększenia masy próbki, lecz rośnie wtedy wpływ przewodnictwa cieplnego badanego materiału na jednorodność jego temperatury, co powoduje „rozmycie” obserwowanego efektu temperaturowego. Zastosowanie większej prędkości ogrzewania powoduje dodatkowe zwiększenie wspomnianego „rozmycia”, a także wzrost niebezpieczeństwa turbulencji gazu stosowanego w środowisku pomiarowym.

Ogólnie mówiąc, dla zapewnienia odtwarzalności wyników pomiarów warunki prowadzenia badań powinny być praktycznie identyczne i dokładnie znane.

Ważnym elementem analizy termograwimetrycznej jest wielkość naważki próbki poddawanej działaniu temperatury. Jej wpływ na uzyskiwane wyniki wiąże się z założeniem uzyskiwania jednakowej temperatury w całej objętości analizowanego materiału, co w przypadku większych próbek (powyżej 10÷20 mg) nie może być spełnione, ze względu na określone przewodnictwo cieplne materiału. Jest to szczególnie zauważalne przy dużych prędkościach dostarczania ciepła do układu, ze względu na stopniowy przebieg reakcji termicznych i ich „rozmycie” w czasie.

Postać uzyskiwanych podczas analizy krzywych termograwimetrycznych jest zatem zależna nie tylko od masy próbki, lecz również od prędkości dostarczania ciepła do badanego materiału. W wielu pracach zauważa się, że zwiększanie prędkości narastania temperatury powoduje przesuwanie się parametrów termogramu w stronę wyższych temperatur, co jest zgodne z teoretycznymi rozważaniami z zakresu kinetyki reakcji. Zależności te są szczególnie istotne ze względu na to, że dane pomiarowe są zwykle zbierane przy stosunkowo niskich prędkościach ogrzewania, podczas gdy praktyczne ich zastosowania mogą odnosić się zarówno do procesów, podczas których narastanie temperatury jest znacznie szybsze (np. w sil-

niku), jak i znacznie wolniejsze (np. w czasie ogrzewania dużej masy surowca w reaktorze). Optymalną prędkość ogrzewania próbki można dobierać kierując się wartością liczby Biota ( $N_{Bi}$ ), charakteryzującej prędkość wewnętrznego transferu ciepła w próbce. Liczba ta jest wartością bezwymiarową, obliczaną z zależności:

$$N_{Bi} = \frac{h}{k \cdot r}$$

w której:

$h$  – jest współczynnikiem transferu ciepła do powierzchni próbki,

$k$  – jest przewodnictwem termicznym próbki,

$r$  – jest minimalną średnicą próbki.

Im większa wartość liczby Biota, tym większy gradient temperatury w próbce, co niekiedy uniemożliwia interpre-

tację danych kinetycznych uzyskiwanych podczas badania pastylek ciała stałego. Zmniejszenie lub eliminację tych trudności można uzyskać dzięki zmniejszeniu prędkości ogrzewania, przy wzroście minimalnej średnicy próbki. Zwykle przyjmuje się, że wartość liczby Biota niższa niż 0,1 pozwala na zaniedbanie obserwowanego wpływu prędkości transferu ciepła wewnątrz próbki.

Najczęściej zakłada się, że przemiany termiczne materiałów stanowiących mieszaniny różnych substancji można przewidzieć na podstawie termogramów pojedynczych składników, stosując proste sumowanie efektów. Należy jednak pamiętać, że nie można w ten sposób przewidzieć zachowania się substancji, które działają na siebie w sposób chemiczny (utlenianie, reakcje eliminacji czy polimeryzacji) lub fizyczny (tworzenie się eutektyków czy azeotropów).

### Wybrane znormalizowane techniki wykorzystywane w analizie termicznej

Biorąc pod uwagę zakres omawianego problemu, przeanalizowano techniki analityczne zaproponowane w trzech normach ASTM.

Pierwsza z nich [4], równoważna z normą ISO 11358, dotyczy analizy składu próbki pod względem lotności substancji. Jako substancje o wysokiej lotności uważa się związki o temperaturach wrzenia poniżej 200°C; związki o średniej lotności to wszystkie destylujące do 750°C. Nielotną w tej temperaturze pozostałość określa się jako „związki palne”, o ile ulega utlenianiu podczas operacji w powietrzu, a pozostałość po utlenianiu nosi nazwę popiołu. Wprowadzono również określenie *plateau* – na obszar krzywej termogravimetrycznej, w którym nie obserwuje się praktycznie zmian masy próbki.

Metoda polega na ogrzewaniu naważki badanej substancji (10÷30 mg) przy ściśle określonej prędkości ogrzewania, która np. dla produktów smarowych może być zawarta w przedziale 10÷100°C/min, w atmosferze odpowiedniego gazu obojętnego (np. azot, argon) lub utleniającego (np. powietrze, tlen), przy przepływie gazu z prędkością 10÷100 ml/min. Zawartości produktów o określonej lotności wyznacza się mierząc straty masy próbki w odpowiednio dobranych przedziałach temperaturowych. Zwykle oznaczenie prowadzi się ogrzewając początkowo próbkę w środowisku gazu obojętnego (azot) do około 600°C, a po ustaleniu się masy i zaobserwowaniu *plateau* wprowadza się czynnik utleniający – powietrze – w celu określenia zawartości substancji wypalających się (koks) i popiołu.

Kolejna norma [5] omawia sposób oznaczenia takich parametrów kinetycznych jak: energia aktywacji ( $E$ ) i stała równania Arrheniusa ( $A$ ):

$$k = A \cdot e^{-E/RT}$$

w którym:

$k$  – stała szybkości reakcji,

$A$  – entropia aktywacji,

$E$  – energia aktywacji,

$R$  – stała gazowa,

$T$  – temperatura.

Metoda polega na wykonaniu szeregu pomiarów przy różnych prędkościach ogrzewania, a następnie na zastosowaniu obliczeniowych technik iteracyjnych do wyznaczenia wspomnianych parametrów. Jest ona przeznaczona do badania próbek o dobrze określonych, ciągłych profilach rozkładu z pojedynczym maksimum.

Ostatnią omawianą procedurą jest badanie stabilności termicznej [6]. Metoda umożliwia oznaczenie temperatury, w jakiej badany materiał zaczyna się rozkładać bądź ulegać przemianom, w których obserwuje się zmiany masy. Niestety, metoda nie jest przewidziana do badań produktów destylujących lub sublimujących, a z takimi mamy do czynienia podczas badania dodatków uszlachetniających. Jako temperaturę rozkładu przyjmuje się wartość temperatury, w której można zaobserwować pierwsze zmiany masy na krzywej termogravimetrycznej (TG lub DTG).

## Badania dodatków detergcyjnych do paliw silnikowych

Stosowane w paliwach silnikowych dodatki detergcyjno-dyspergujące są obecnie najważniejszą grupą połączeń poprawiających właściwości użytkowe finalnego paliwa. Ich podstawowymi funkcjami są, jak już wspomniano, utrzymanie systemu paliwowego wraz z komorą spalania w czystości, usunięcie nagarów oraz innych depozytów, a także zapobieganie ich powstawaniu. Pod względem chemicznym są to głównie powszechnie znane polialkenylobursztynoimidy, jednakże nadal poszukuje się innych aktywnych substancji – są to na przykład produkty uzyskane przez przyłączenie cząsteczki estru metylowego kwasu tłuszczowego [8] do pierścienia bezwodnika bursztynowego, dzięki czemu uzyskano produkt o dodatkowych właściwościach przeciwzużyciowych i antykorozyjnych.

W bardzo interesującej pracy [1] omówiono wpływ zastosowanej aminy na właściwości myjąco-dyspergujące poliizobutenylobursztynoimidów. W pierwszym etapie syntezy uzyskano bezwodnik poliizobutenylobursztynowy, prowadząc reakcję addycji poliizobutenu o średniej masie cząsteczkowej 1300 z bezwodnikiem maleinowym w temperaturze od 200°C do 240°C. Nadmiar bezwodnika maleinowego usuwano chromatograficznie na kolumnie wypełnionej ziemią diatomitową. Odpowiednie bursztynoimidy uzyskiwano w reakcjach otrzymanego bezwodnika z aminami dodawanymi w stosunku molowym od 1:1 do 1:1,5. Zbadano właściwości dyspergująco-myjące dodatków utworzonych z amin pierwszorzędowych o różnej wielkości podstawnika alkilowego, w tym również

nienasyconej struktury oleilowej, diamin alifatycznych i aromatycznych oraz polialkilopoliamin, w których łańcuszek alkilowy zawierał dwa, trzy i sześć atomów węgla. Wykorzystano w tym celu procedury badań testowych zgodne z normami ASTM D 3241-92 [2] i ASTM D 6201 [3].

W wyniku przeprowadzonych badań autorzy stwierdzili, że nie ma odniesienia pomiędzy zdolnością myjącą bursztynoimidu a liczbą atomów azotu w cząsteczce zastosowanej aminy, zaś zastosowanie w syntezie bursztynoimidów, amin o liniowej strukturze podstawnika, z wyjątkiem oktyloaminy, daje produkty o słabszych właściwościach myjących niż pochodne polialkilopoliamin. W tej ostatniej grupie bursztynoimidów najlepsze właściwości detergentowe wykazała pochodna etylenodiaminy, nieco gorsze tetraetylenopentaminy, a pochodna dietylenotriaminy okazała się substancją o najslabszym działaniu.

Wysokorozdzielcza analiza termogravimetryczna (TG), wraz z możliwością zmiennej prędkości ogrzewania badanej próbki, została zastosowana [16] do badania dodatków do paliw wykorzystywanych w silnikach o zapłonie samoczynnym. Próbki badano w atmosferze azotu.

W pracy zastosowano aparat TGA 2950 firmy TA Instruments. Zauważono, że zastosowanie trybu zmiany prędkości ogrzewania prowadzi do ostrzejszych zmian obserwowanych przejść i wyraźniejszego rejestrowania początku rozpadu badanych dodatków niż przy stosowaniu konwencjonalnej stałej prędkości ogrzewania. Dodatkowo czas tworzenia termogramu został znacząco skrócony.

### Podsumowanie

Techniki stosowane zwykle w badaniach struktury dyspergatorów, takie jak analiza w podczerwieni czy magnetyczny rezonans jądrowy w połączeniu z technikami chromatograficznymi, dają informację o różnicach w budowie cząsteczek składników aktywnych, nie pozwalają jednak na bezpośrednią ocenę właściwości termodynamicznych badanych substancji.

Precyzując zadania dodatku zapewniającego poprawną pracę silnika o zapłonie samoczynnym w zakresie działań dyspersyjnych, należy mieć na uwadze także jego właściwości jak:

- zdolność dyspergowania osadów tworzących się w systemie paliwowym pojazdu i blokowanie możliwości ich osadzania się na elementach systemu,
- stabilność termiczną, umożliwiającą zachowywanie

właściwości dyspersyjnych dodatku w podwyższonych temperaturach, dla zabezpieczenia wtryskiwaczy i zaworów silnika przed osadzaniem się depozytów,

- wykazywanie właściwości myjących w stosunku do depozytów zgromadzonych wcześniej na elementach silnika (tzw. funkcja *keep clean*).

Właściwości dyspersyjne i funkcje myjące dodatków do paliw można oceniać jedynie w ogólnie akceptowanych testach silnikowych [9, 10], natomiast ich stabilność termiczną oraz zachodzące w nich przemiany w czasie ogrzewania do temperatur obserwowanych w czasie pracy silnika można badać technikami analizy termicznej, w szczególności termogravimetrycznie. Można w ten sposób ocenić następujące,

- pozostawanie w fazie ciekłej, bez rozkładu, do tem-



peratury umożliwiającej działanie myjące elementów wtryskiwaczy i komory spalania,

- jednorodność właściwości termicznych składnika aktywnego, co zapewnia jego szybki rozkład po przekroczeniu określonej temperatury pracy,
- brak trudno lotnej pozostałości lub tworzonych produktów koksowania, które mogą być źródłem depozytów

odkładanych na elementach wtryskiwaczy i komory spalania.

Celowe zatem jest wykorzystanie omówionych w niniejszym opracowaniu technik analizy termicznej do badania przemian próbek dodatków dyspergująco-detergujących podczas ich ogrzewania. Zagadnienie to zostanie omówione szerzej w drugiej części pracy.

## Literatura

- [1] Aleman-Vazquez L. O., Villagómez-Ibarra J. R.: *Polyisobutylenylsuccinimides as detergents and dispersants in fuel: infrared spectroscopy application*. „Fuel” 2001, vol. 80, s. 965–968.
- [2] ASTM D 3241 *Thermal Oxidation Stability of Aviation Turbine Fuels (JFTOT Procedure)*.
- [3] ASTM D 6201 *Dynamometer Evaluation of Unleaded Spark-Ignition Engine Fuel for Intake Valve Deposit Formation*.
- [4] ASTM E 1131-08 *Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry*.
- [5] ASTM E 1641-07 *Decomposition Kinetics by Thermogravimetry*.
- [6] ASTM E 2550-07 *Standard Test Method for Thermal Stability by Thermogravimetry*.
- [7] Baumgarten C.: *Mixture Formation in Internal Combustion Engines*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006.
- [8] Beck A., Bubalik M., Hancsok J.: *Development of a novel multifunctional succinic-type detergent-dispersant additive for diesel fuel*. „Chemical Engineering Transactions” 2009, vol. 17, s. 1747–1752.
- [9] CEC F-04-A-87 *Keep-Clean Test for Intake Valves, Opel Kadett 1.2-L 12S Engine Test*.
- [10] CEC-PF-023 *Peugeot XUD-9 Engine Test*.
- [11] Chartoff R. P., Sircar A. K.: *Thermal Analysis of Polymers, Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. John Wiley & Sons, Inc., 2005.
- [12] Dodson B., McNeill I. C.: *Degradation of Polymer Mixtures. VI Blends of Poly (vinyl Chloride) with Polystyrene*. J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1976, vol. 14, s. 353.
- [13] Krasodomski M., Krasodomski W.: *Zastosowanie metod analizy termicznej w badaniach produktów naftowych*. Prace INiG 2009, nr 159.
- [14] Pulkrabek W. W.: *Engineering Fundamentals of the Internal Combustion Engine*. Pearson Education, 2004.
- [15] Technical Committee of Petroleum Additive Manufacturers in Europe: *Fuel additives and the environment*. 1 Jan 2004, <http://www.atc-europe.org/public/doc52.pdf>
- [16] Zanier A.: *High-resolution TG for the Characterization of Diesel Fuel Additives*. „Journal of Thermal Analysis and Calorimetry” 2001, vol. 64, s. 377.



Dr Michał KRASODOMSKI – główny analityk w Zakładzie Analiz Naftowych Pionu Technologii Nafty Instytutu Nafty i Gazu w Krakowie, specjalista w dziedzinie chemii organicznej i badań identyfikacyjnych.



Dr Wojciech KRASODOMSKI – Kierownik Laboratorium Badań Dodatków w Zakładzie Dodatków i Nowych Technologii Pionu Technologii Nafty Instytutu Nafty i Gazu w Krakowie. Zajmuje się zarówno zagadnieniami analitycznymi, jak i technologią dodatków oraz badaniami eksperckimi.