

BADANIA WŁAŚCIWOŚCI SMARNYCH OLEJÓW NAPĘDOWYCH NISKOSIARKOWYCH WG METODY CEC F-06.A

Streszczenie

W pracy zamieszczono zagadnienia dotyczące właściwości smarnych niskosiarkowych olejów napędowych i biokomponentów w kontekście trwałości nowoczesnych układów zasilania silników o ZS paliwem oraz aspekty uszlachetniania paliw, metody badań jak również własne wyniki badań w tym zakresie.

WSTĘP

Współczesne oleje napędowe są produktami przeróbki ropy naftowej wzbogaconymi wieloma dodatkami. Paliwo przeznaczone do zasilania szybkoobrotowych silników o zapłonie samoczynnym powinno mieć takie właściwości, aby:

- zapewnić prawidłowe funkcjonowanie całego układu zasilania w tym zespołu wtryskowego;
- zapewnić prawidłowe i efektywne spalanie;
- wytworzyć możliwie najmniej szkodliwych składników w procesie spalania;
- nie stwarzać zagrożenia dla środowiska naturalnego.

Jak wspomniano oleje napędowe powinny spełniać szereg wymagań, które wpływają na proces spalania, eksploatację silnika, trwałość układu paliwowego oraz skład gazów wylotowych.

Jednym z najistotniejszych parametrów fizykochemicznych oleju napędowego wpływającego na trwałość silnika jest zawartość siarki. Związki siarki zawarte w oleju napędowym, a także odpowiednia lepkość kinematyczna, zapewniają paliwu wymagane własności smarne, które zapobiegają nadmiernemu zużyciu elementów wysokociśnieniowego układu wtryskowego silnika o zapłonie samoczynnym.

1. WŁASNOŚCI SMARNE

Rozwój technologii olejów napędowych niskosiarkowych związane jest z ograniczeniem związków siarki, co pogarsza smarność tych paliw.

Zjawisko smarowania polega na oddzieleniu dwóch współpracujących powierzchni warstwą substancji podatnej na ścianie, tworzącej film smarowy, który może występować w postaci [1]:

- a) płynnej warstwy (smarowanie hydrodynamiczne), gdzie najbardziej istotną własnością paliwa jest lepkość
- b) cienkiej warstwy zaadsorbowanych cząstek polarnych;
- c) warstewki tworzonej w wyniku reakcji atomów w cząsteczkach paliwa (np. siarka i powierzchnia stalowa);
- d) warstewki polimeru tworzonej in situ przez paliwo i powierzchnię metalu

Oddziaływania te mogą być typu fizycznego (b), czyli odwracalne lub chemicznego (c) i przez to w zasadzie nieodwracalne. Zdolność tworzenia filmu w obu procesach (b) i (c) zależą od stężenia cząstek polarnych, temperatury, współczynników adsorpcji, reakcji i desorpcji. O ile zdolność tworzenia filmu tj. warstwy molekularnej uzależniona jest od oddziaływania adsorbat/powierzchnia, o tyle grubość filmu warunkuje oddziaływanie adsorbat/adsorbat.

Filmy polimerowe (przypadek d) mogą powstać w wyniku polimeryzacji pewnych typów węglowodorów (najczęściej naftenowych)

na powierzchniach metali, przy czym metal działa katalitycznie podczas formowania rodnikowych anionów, oraz w wyniku szybkiej wymiany elektronów [2].

Właściwości smarne paliwa mają największy wpływ na trwałość pomp wtryskowych. Tworzenie w pompach wtryskowych pełnego hydrodynamicznego filmu (przypadek a) o grubości przekraczającej 10-4 mm jest praktycznie niemożliwe, występuje jednak częściowe jego tworzenie. Zmniejszanie lepkości olejów napędowych nowej formuły może powodować pogorszenie warunków pracy precyzyjnych mechanizmów, współpracujących parami. W przypadku (b) cząsteczki polarne, posiadające w swojej strukturze stałe dipole, zdolne są do oddziaływania na zmienne dipole powierzchni metalu. Zasięg tego oddziaływania zależy od struktury geometrycznej cząsteczek polarnych, trwałości dipoli w strukturze, temperatury i stopni swobody przemieszczeń, wibracji i rotacji cząsteczek w roztworze.

Wpływ radykalnego obniżania siarki w olejach napędowych nowej formuły na trwałość pomp wtryskowych zaobserwowano w Szwecji, a także w USA [2]. Produkcję paliw niskosiarkowych typu City rozpoczęto w Szwecji już w 1991 roku, gdzie zawartość siarki w oleju napędowym City Diesel 2 wynosiła w początkowym okresie 200 mg/kg, natomiast w paliwie City Diesel 1 zawartość siarki nie przekraczała 10 mg/kg.

Problem niewystarczających własności smarnych niskosiarkowych paliw nowej formuły rozwiązano jednak bardzo szybko wprowadzając specjalnie dodatki poprawiające smarność [3,4].

2. METODY BADAŃ WŁASNOŚCI SMARNYCH OLEJÓW NAPĘDOWYCH

Wraz z wystąpieniem problemu niewystarczających własności smarnych paliw typu City, wystąpiła potrzeba szybkiego opracowania lub zaadaptowania odpowiednich metod badawczych, które pozwoliłyby na ocenę skuteczności ww. dodatków i umożliwiły wybór paliw zapewniających bezawaryjną pracę pomp wtryskowych.

Stosowane dotychczas przez różne firmy metody badań własności smarnych olejów napędowych obejmują:

- badania laboratoryjne,
 - badania stanowiskowe prowadzone bezpośrednio przy użyciu pomp wtryskowych,
 - badania eksploatacyjne; ocena stopnia zużycia elementów pomp wtryskowych po określonym przebiegu samochodu.
- Do oceny własności smarnych niskosiarkowych olejów napędowych stosuje się następujące laboratoryjne metody badań:
- Lucas Four-Ball Test;
 - BOTS (Ball-on-Three Seats);
 - BOCLE (Ball-on-Cylinder Lubricity Evaluator);
 - HFRR (High Frequency Reciprocating Ring);
 - Cameron Plint Test (Roller on Plate).

Obecnie najczęściej stosowanym testem oceny smarności olejów napędowych jest test HFRR (High Frequency Reciprocating Rig). Test polega na wzbudzeniu z dużą częstotliwością poziomych drgań stalowej kulki o średnicy 6 mm, obciążonej od góry i zanurzonej w paliwie o założonej temperaturze. Po zakończeniu badania dokonuje się pomiaru średnicy powstałych szkaz.

3. ASPEKTY USZLACHETNIANIA OLEJÓW NAPĘDOWYCH DODATKAMI

Lepkość oleju napędowego zasilającego wysokoobrotowe silniki o zapłonie samoczynnym wyposażonych w wysokociśnieniowe pompy rotacyjne jest zbyt mała aby zapewnić smarowanie hydrodynamiczne. Dlatego w olejach napędowych o ultraniskiej zawartości siarki pozbawionych również innych substancji powierzchniowych poprawiających właściwości smarne należy stosować dodatki smarnościowe. Ułatwiają one tworzenie trwałego filmu granicznego (warstwy granicznej w wyniku adsorpcji i chemisorpcji polarnych dodatków na danym podłożu [5].

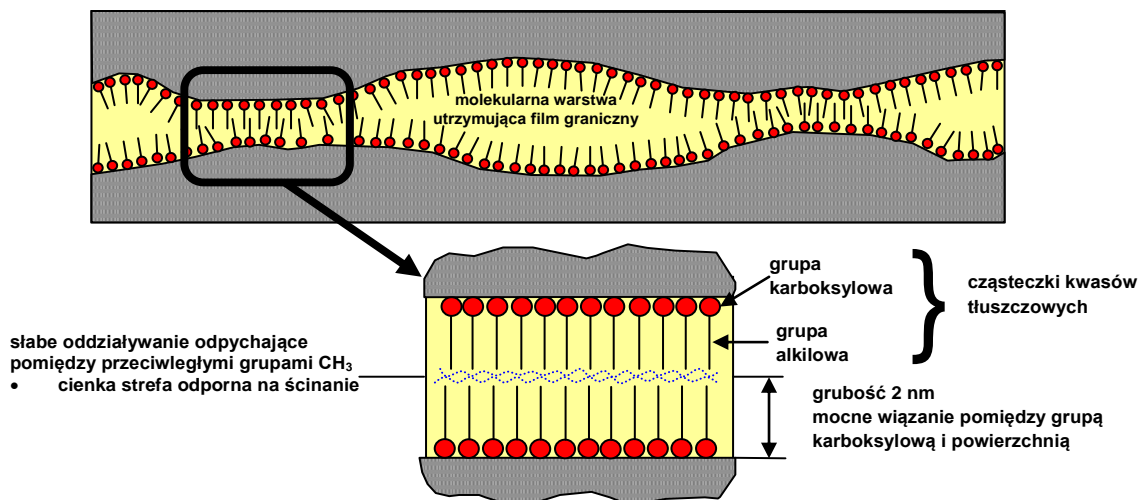
Mechanizm tworzenia filmu granicznego przez adsorpcję i chemisorpcję dodatków smarnościowych przedstawiono na rys. 1-2.

Typowa struktura chemiczna dodatku smarnościowego składa się z polarnej grupy funkcyjnej do oleofilnej części węglowodorowej R_i. W tabeli 1 przedstawiono dodatki smarnościowe z różnymi grupami funkcyjnymi [6].

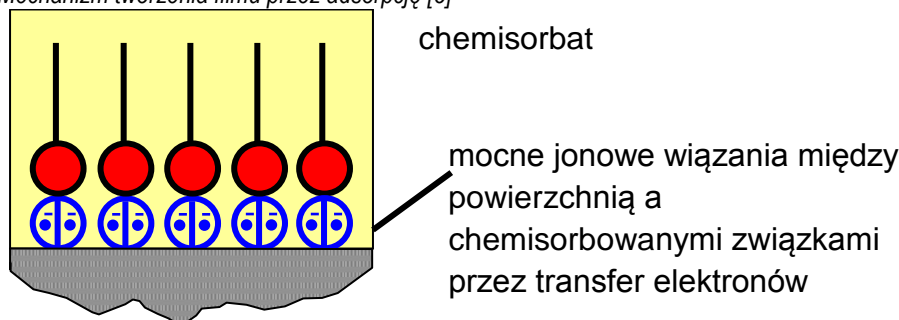
Tab. 1. Funkcjonalne grupy w dodatkach smarnościowych

Kwas karboksylowy	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}_1-\text{C}-\text{OH} \end{array}$
Ester kwasu karboksylowego	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}_2-\text{C}-\text{O}-\text{R}_3 \end{array}$
Ester kwasu karboksylowego o niskotemperaturowych właściwościach	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}_4-\text{C}-\text{O}-\text{R}_5 \end{array}$
Amid kwasu karboksylowego	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{R}_7 \\ \parallel \quad \\ \text{R}_6-\text{C}-\text{N}-\text{R}_8 \end{array}$

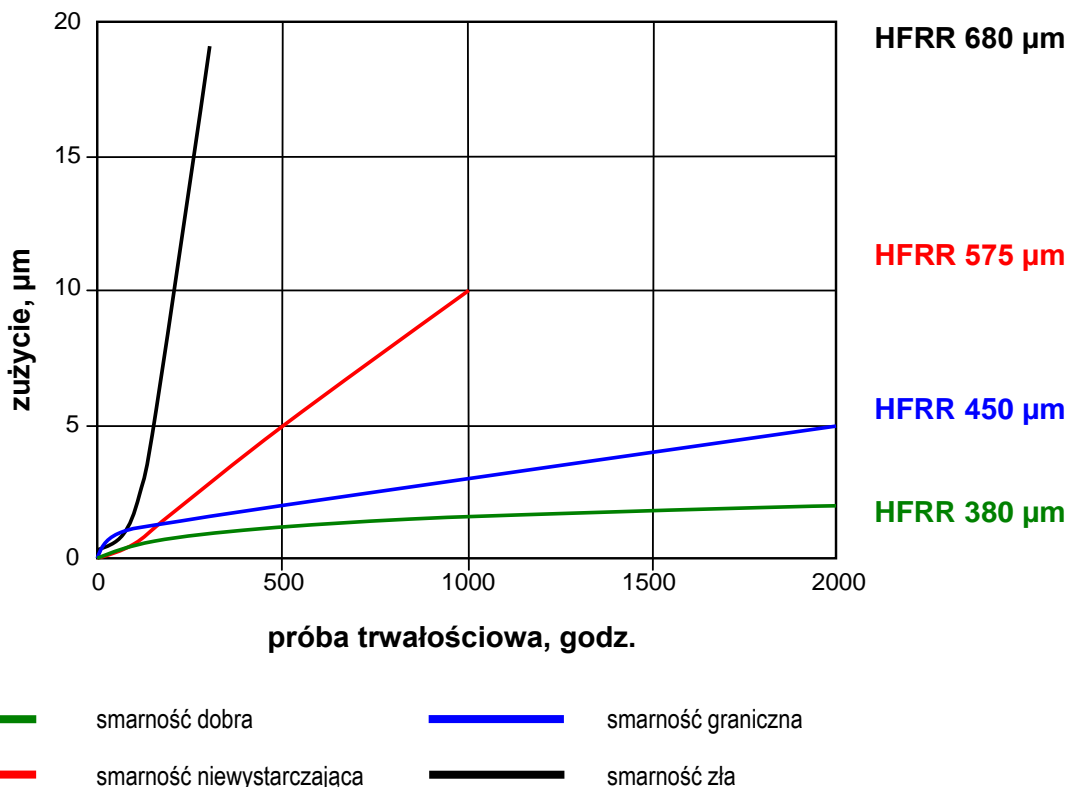
Światowa Karta Paliw (WWFC 2013) zawierająca uzgodnienia europejskich, amerykańskich i japońskich producentów samochodów i silników jako graniczną maksymalną średnicę śladu zużycia, będącą miarą smarności badaną z zastosowaniem aparatu o ruchu posuwisto-zwrotnym wysokiej częstotliwości "High Frequency Reciprocating Rig" (HFRR) w temperaturze 60°C dla olejów napędowych 4 i 5 kategorii ustala na poziomie maksimum 400 μm. Norma Europejska dla oleju napędowego PN-EN 590:3013-12 jako wartość graniczną smarności oleju napędowego przyjmuje 460 μm. Producenci aparatury wtryskowej (Bosch, Stanadyne, Delphi, Denso i Continental) za graniczną wartość smarności oleju napędowego według testu HFRR przyjęli średnicę śladu zużycia 460 μm. Ponadto, wytwórcy wyposażenia wtryskowego oleju napędowego zalecają aby pierwsze użyte paliwo do napełniania zbiornika paliwowego miało smarność co najmniej 400 μm celem zapewnienia dobrego "rozruchu" elementów układu wtryskowego. [7] Skutki niedostosowania się do zalecanych wymagań przedstawiono na rysunku 3 w postaci wartości zużycia w nim rotacyjnej pompy paliwowej dla olejów napędowych o różnej smarności. [8]



Rys.1. Mechanizm tworzenia filmu przez adsorpcję [5]

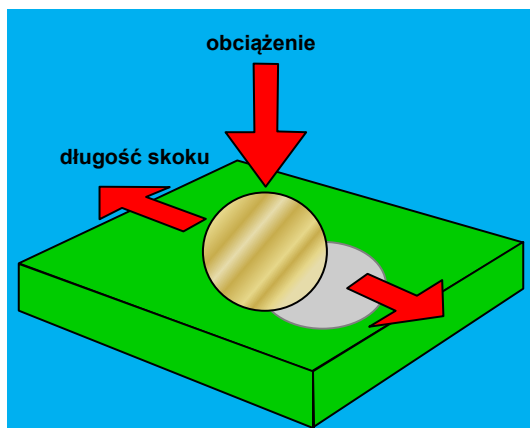


Rys.2. Mechanizm tworzenia filmu przez chemisorpcję [5]



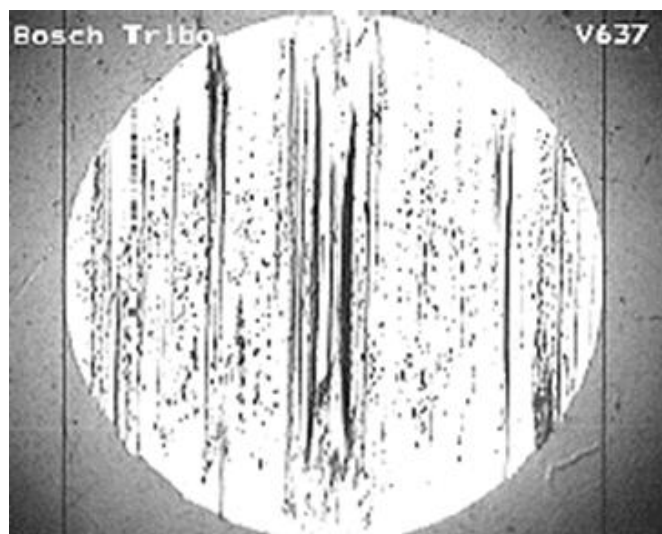
Rys 3. Korelacja smarności oleju napędowego i trwałości pompy wtryskowej dla olejów napędowych o różnej smarności [8]

Do oceny właściwości smarnych olejów napędowych stosowana jest obok metody CEC F-06-A metoda wg PN-EN ISO 12156-1:2008 "Ocena smarności z zastosowaniem aparatu o ruchu posuwisto - zrotnym wysokiej częstotliwości (HFRR) Część 1 : Metoda badania". Pomiar wykonuje się w temperaturze 60°C i polega na harmonicznym ruchu posuwisto - zrotnym kulki stalowej o średnicy 6 mm z częstotliwością 50 Hz po nieruchomej płytce stalowej zanurzonej w paliwie rysunek 4.



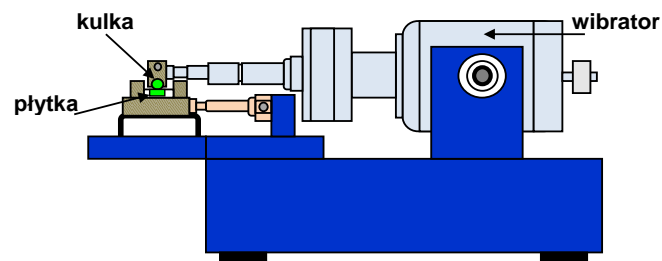
Rys. 4. Badanie właściwości smarnościowych w aparacie HFRR

Miarą właściwości smarnych jest skorygowana wartość średnicy śladu zużycia powstałego na kulce w warunkach normalnego ciśnienia pary wodnej wynoszącego 1,4 kPa i przedstawiona na rysunku 5.



Rys 5. Średnica średnica śladu 1,4 μm [8]

Schemat aparatu HFRR i warunki badania przedstawiono na rysunku 6.



Rys. 6. Schemat aparatu HFRR i warunki badania

Warunki badania wg ISO 12156

Próbka paliwa	2 ± 0,20 ml
Skok	1 ± 0,02 mm
Częstotliwość	50 ± 1 Hz
Temperatura paliwa	60 ± 2°C
Obciążenie	200 ± 1 g
Czas trwania	75 ± 0,1 min.
Wilgotność względna powietrza	zgodnie z diagramem (35 - 70 %)

Wyniki badań smerności bazowego oleju napędowego 2 klasy arktycznej, bazowego oleju napędowego letniego gatunek B zawierającego FAME i zawierającego 7 % (V/V) RME przedstawiono w tabeli 2.

Tab. 2. Wyniki badań smerności olejów napędowych według PN-EN ISO 12156-1

Właściwości smarne [µm] Skorygowana średnica śladu zużycia (WS 1,4) w temperaturze 60°C	Bazowy olej napędowy 2 klasa arktyczna	Bazowy olej napędowy letni gatunek B	Bazowy olej napędowy letni gatunek B + 7 % (V/V) RME
	599	562	268

W badaniach poprawy smerności bazowych olejów napędowych w prezentowanej pracy zastosowano dodatek smarnościowy o nazwie Energozol® 52 chroniony zgłoszeniem patentowym będący mieszaniną nienasyconych kwasów tłuszczowych o liczbie kwasowej 195 mgKOH/g i liczbie jodowej 155 g jodu/100g oraz 1-hydroksyetylo-2-alkiloimidazoliny i 1-aminoetylo-2-alkiloimidazoliny. [8] Wyniki badań smerności bazowych olejów napędowych według ISO 12156-1 z dodatkiem smarnościowym Energozol® 52 przedstawiono w tabeli 3. [9]

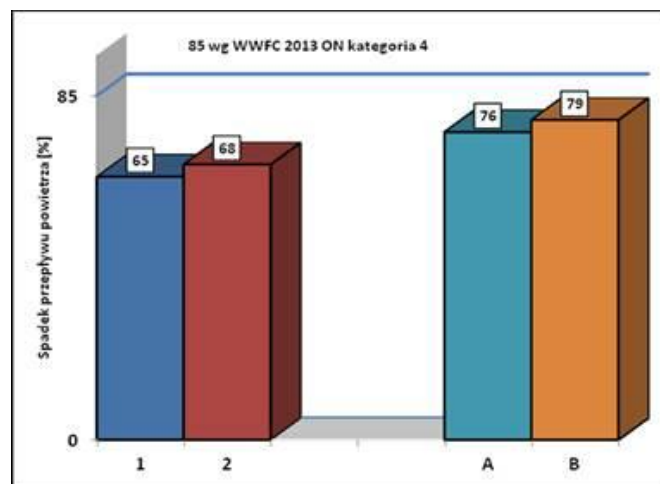
Tab. 3. Wyniki badań smerności bazowych olejów napędowych według PN-EN ISO 12156-1 z dodatkiem smarnościowym Energozol® 52

Paliwo bazowe	Właściwości smarne [µm] Skorygowana średnica śladu zużycia (WS 1,4) w temperaturze 60°C
Bazowy olej napędowy 2 klasa arktyczna	599
Bazowy olej napędowy 2 klasa arktyczna + 100 mg/kg dodatku smarnościowego Energozol® 52	430
Bazowy olej napędowy 2 klasa arktyczna + 150 mg/kg dodatku smarnościowego Energozol® 52	396
Bazowy olej napędowy letni gatunek B	562
Bazowy olej napędowy letni gatunek B + 100 mg/kg dodatku smarnościowego Energozol® 52	411
Bazowy olej napędowy letni gatunek B + 150 mg/kg dodatku smarnościowego Energozol® 52	389

Poprawa właściwości smarnych oleju napędowego dodatkiem smarnościowym będącym mieszaniną nienasyconych kwasów tłuszczowych o liczbie jodowej 155 g jodu/100g z udziałem pochodnych alkiloimidazolin podobnie jak dodatek cetanowy wpływa niekorzystnie na stabilność termooksydacyjną oleju napędowego, co objawia się tworzeniem prekursorów osadów i skłonnością paliwa do zanieczyszczenia rozpylaczy czopikowych. Wpływ dodatku smarnościowego Energozol® 52 ma skłonności koksowania wtryskiwaczy czopikowych w bazowych olejach napędowych prezentowanych w niniejszej pracy przedstawiono w tabeli 4 i na rysunku 7.

Tab. 4 Wyniki badania paliw bazowych w teście silnikowym wg procedury CEC F-23-01 uszlachetnionych dodatkiem smarnościowym Energozol® 52

Rodzaj paliwa bazowego		Wynik badania w % spadku przepływu powietrza przez wtryskiwacz po badaniu silnikowym wg ISO 4010
1	Bazowy olej napędowy 2 klasa arktyczna	65
2	Bazowy olej napędowy 2 klasa arktyczna + 150 mg/kg dodatku smarnościowego Energozol® 52	68
A	Bazowy olej napędowy letni gatunek B	76
B	Bazowy olej napędowy letni gatunek B + 150 mg/kg dodatku smarnościowego Energozol® 52	79



Rys. 7. Wyniki badania paliw w teście silnikowym wg procedury CEC F-23-01 uszlachetnionych dodatkiem smarnościowym Energozol® 52

PODSUMOWANIE

Wymagania jakościowe stawiane niskosiarkowym olejom napędowym pociągają za sobą zmianę wielu właściwości fizykochemicznych paliwa, czego wynikiem jest również niepożądane pogorszenie jego właściwości smarnych. Wysoka precyzja wykonania funkcjonalnych par i złożonych roboczych elementów układów wtryskowych Common Rail (tolerancja wykonania rzędu 1 µm) sprawia, że są one bardzo podatne na uszkodzenia spowodowane złą jakością paliwa w zakresie smerności. Aby uniknąć nadmiernego zużycia elementów pomp paliwowych i układów wtryskowych oraz chro-

nić przed zatarciem wtryskiwaczy, olej napędowy zwłaszcza niskosiarkowy musi posiadać należyty poziom smarności. Należy podkreślić, że już od kilkunastu lat smarność paliw silnikowych stanowi parametr wymagań jakościowych normatywnych.

W badaniach własnych dotyczących poprawy właściwości smarnych niskosiarkowego oleju napędowego i biokomponentu RME 7% (V/V) z użyciem dodatku smarnościowego będącego mieszaniną kwasów tłuszczowych o liczbie jodowej 155 g jodu/ 100 g z udziałem pochodnych alkilimidazolin podobnie jak dodatek cetanowy Energozol 52 wpływa niekorzystnie na stabilność termooksydacyjną paliwa, co objawia się tworzeniem prekursorów osadów i skłonnością paliwa do zanieczyszczenia rozpylaczy czopikowych.

BIBLIOGRAFIA

1. Oleksiak S. „Rozwój metod oceny własności smarnych niskosiarkowych olejów napędowych nowej formuły”; Biuletyn ITN Nr 3/2004 str. 15-25
2. Blackshaw H., Bovington C., Caprotti R.: Premium diesel additive trends and technology (with particular reference to lubricity). Proceedings of the 36-th International Conference on Petroleum Fuels and Lubricants in the 2000s, Bratysława, październik 1993, s.71
3. Measuring diesel fuel lubricity: Lubrizol Newsline, 6/1993 (listopad), s.1
4. A year of City Diesel. Paramins Post. Industry and Additive News, Ed. 10-3, Dec. 1992, s.8.
5. Spikes H., Wei D., „Fuel Lubricity- Fundamentals and Review” 1st International Colloquium Fuels, TAE, Esslingen, 1997
6. Matzke, M., Litzow U., et al. “Diesel Lubricity Reuirements of Future Fuel Injection Equipment” SAE Paper 2009-01-0848, 2009
7. Fuel Requirements for Diesel Fuel Injection Systems Diesel Fuel Injection Equipment Manufacturers Common Position Statement 2012
8. Meyer K., Livingston T. "Diesel Fuel Lubricity Requirements for Light Duty Fuel Injection Equipment" CARB Fuels Workshop Sacramento, CA, 20.02.2003
9. Zgłoszenie patentowe P 398968 “Modyfikator smarności paliw”
10. Stanik W.: "Badania poliizobutylenobursztynoimidów w zakresie oceny użytkowej dodatków detergentowo-dyspergujących do paliw silnikowych", Praca doktorska, Akademia Górniczo-Hutnicza; Kraków 2014

Autorzy:

dr Winićjusz Stanik; Instytut Nafty i Gazu - Państwowy Instytut Badawczy

prof. dr hab. inż Janusz Jakóbiec, AGH – Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie

ANALYSIS OF LUBRICATING PROPERTIES OF LOW SULFUR DIESEL FUELS ACCORDING TO THE METHOD CEC F-06.A

Abstract

The article includes issues of lubricating properties of low sulfur diesel fuels and biocomponents within the context of the sustainability of modern supply systems in self-ignition engines. Moreover article contains aspects of fuel processing, research methods as well as their own results of research in this area.