

Marcin PRZEDLACKI*

**WŁAŚCIWOŚCI WYBRANYCH POCHODNYCH
HYDROKSYAMIN I BEZWODNIKA KWASU
BURSZTYNOWEGO JAKO DODATKÓW
PRZECIWZUŻYCIOWYCH
DO NISKOSIARKOWYCH BENZYN**

**PROPERTIES OF SELECTED DERIVATIVES
OF HYDROXYAMINES AND SUCCINIC ACID ANHYDRIDE
AS ANTI-WEAR ADDITIVES FOR LOW-SULPHUR
GASOLINES**

Słowa kluczowe:

smarność, dodatki przeciwzużyciowe, benzyna, HFRR

Key words:

lubricity, anti-wear additives, gasoline, HFRR

Streszczenie

Problem smarności benzyn związany jest ze wzrostem popularności silników z bezpośrednim wtryskiem benzyny oraz zmniejszeniem zawarto-

* Politechnika Warszawska, Szkoła Nauk Technicznych i Społecznych w Płocku, ul. Łukasiewicza 17, 09-400 Płock, e-mail: marcinp@zto.pw.plock.pl.

ści siarki w tego rodzaju paliwach. Nowoczesne benzyny charakteryzują się niską smarnością, która może być ulepszona poprzez zastosowanie odpowiednich dodatków. W pracy tej zbadano wpływ dodatków otrzymanych w wyniku syntez pochodnej bezwodnika kwasu bursztynowego i wybranych hydroksyamin na smarność benzyny handlowej Eurosuper 95, mierzoną za pomocą zmodyfikowanego testera tribologicznego o ruchu posuwisto-zwrotnym wysokiej częstotliwości (HFRR). Po wprowadzeniu wybranych produktów reakcji do benzyny Eurosuper 95 w stężeniu 50 ppm zaobserwowano znaczną poprawę smarności, wyrażającą się w zmniejszeniu średnicy śladu zużycia z 831 μm dla paliwa bazowego do wartości poniżej 450 μm , czemu towarzyszyło zmniejszenie współczynnika tarcia z $\mu = 0,93$ do $\mu = 0,31-0,33$.

WPROWADZENIE

W ciągu ostatnich dziesięciu lat można zauważyć niespotykany dotychczas postęp w dziedzinie paliw silnikowych, który jest wywołany intensywnymi działaniami ograniczającymi uciążliwość środków transportu dla środowiska. Ponadto tendencje rozwojowe benzyn silnikowych wymuszane są także przez producentów silników, ekologów oraz użytkowników aut. Wszystkie te grupy czynników są wzajemnie powiązane i pociągają za sobą zmianę wielu właściwości fizykochemicznych paliwa, czego wynikiem jest również niepożądane pogorszenie jego właściwości smarnych.

Wprowadzenie silników o bezpośrednim wtrysku benzyny (DGI – *Direct Gasoline Injection*) wiąże się z koniecznością stosowania pomp paliwowych wytwarzających znacznie wyższe ciśnienie niż w tradycyjnych układach wtryskowych. W kilku przypadkach zaobserwowano awarię tych pomp paliwowych, co można przypisać niskiej smarności paliwa [L. 1]. W niedalekiej przyszłości problem ten może stać się bardzo znaczący. Ze względu na możliwość uszkodzenia elementów nowoczesnej aparatury wtryskowej silnika, konieczne stają się normatywna ocena i kontrola właściwości smarnych benzyn silnikowych.

Nowoczesne benzyny silnikowe charakteryzują się bardzo wysokim stopniem rafinacji, czego efektem jest m.in. niska zawartość siarki (poniżej 10 mg/kg od r. 2009). Na przestrzeni ostatnich lat nastąpiły również inne zmiany właściwości fizykochemicznych tych paliw, takie jak obniżenie temperatury końca wrzenia, zawartości węglowodorów aromatycz-

nych i olefin. Zmiany te doprowadziły do znacznego pogorszenia smarności benzyn silnikowych.

W latach 90. XX w. postęp w konstruowaniu nowoczesnych jednostek napędowych oraz wzrost wymagań w stosunku do jakości paliw (stosowanie procesów uszlachetniania benzyn) spowodowały, iż zaczęto poważnie interesować się zagadnieniem smarności benzyn. Opracowanie systemu bezpośredniego wtrysku pociągnęło za sobą konieczność stosowania pomp wtryskowych pracujących w warunkach wysokiego ciśnienia, tak jak w silnikach Diesla. Wkrótce okazało się, że obserwowane awarie (uszkodzenia) pomp wtryskowych stosowanych w układach zasilania silników ZI mogą być powodowane niską smarnością benzyn [L. 2].

Właściwości przeciwzużyciowe benzyny zależą od wielu czynników takich jak skład chemiczny frakcji stosowanych do komponowania, sposób komponowania (dobór frakcji, wprowadzanie oksygenatów i dodatków uszlachetniających) oraz obecność wody [L. 3].

W pracy [L. 4] wykazano, że poszczególne frakcje benzynowe wykazują różne właściwości tribologiczne, w zależności od zawartości siarki, olefin i aromatów. Spośród badanych frakcji najlepszymi właściwościami przeciwzużyciowymi (najmniejsza średnica śladu zużycia) charakteryzowała się benzyna ciężka o maksymalnej zawartości siarki, zawierająca olefiny w ilości ok. 36% obj. oraz ponad 20% obj. węglowodorów aromatycznych.

Poprawę lub modyfikację cech eksploatacyjnych benzyn uzyskuje się wprowadzając do nich pakiety dodatków. We współczesnych benzynach podstawowym składnikiem pakietu jest dodatek dyspergująco-myjący, który pełni także funkcje inhibitora korozji i inhibitora utleniania. Problem niskiej smarności benzyn może prawdopodobnie zostać rozwiązany poprzez opracowanie i wprowadzenie dodatków przeciwzużyciowych. Zakłada się, że poprawa smarności benzyn przyczyni się bezpośrednio do zwiększenia długości okresu eksploatacyjnego pomp paliwowych stosowanych w układach zasilania silników benzynowych.

Opierając się na opublikowanych wynikach eksperymentalnych, dotyczących poprawy smarności ON, rozpoczęto analogiczne badania nad polepszaniem właściwości smarnych benzyn. Dlatego też od kilku lat dodatki przeciwzużyciowe do benzyn silnikowych są przedmiotem patentów. Największe zainteresowanie wśród związków opatentowanych jako dodatki smarnościowe do benzyn wzbudzają substancje należące do następujących grup:

- pochodne kwasów mono- i dikarboksyłowych, (amidy, alkanoloamidy, imidy, estry kwasów tłuszczowych i alkoholi wielowodorotlenowych) [L. 5–8],
- kwasy tłuszczowe i ich mieszaniny [L. 9, 10],
- alkohole wielowodorotlenowe, w szczególności posiadające dwie lub więcej grupy hydroksylowe w położeniu wicynalnym [L. 11],
- heteroorganiczne związki wielopierścieniowe o co najmniej jednym pierścieniu aromatycznym i jednym heteroatomie w pierścieniu lub grupie funkcyjnej w łańcuchu bocznym [L. 12],
- organiczne i nieorganiczne związki boru (III) [L. 13].

Celem niniejszej pracy jest synteza dodatków na bazie pochodnej bezwodnika kwasu bursztynowego i wybranych hydroksyamin oraz zbadanie wpływu otrzymanych dodatków na właściwości smarowości benzyn za pomocą zmodyfikowanego aparatu HFRR, przystosowanego do badania właściwości smarowości paliw.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

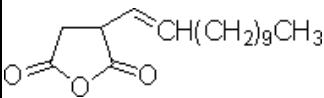
Synteza dodatków

Przeprowadzone zostały syntezy dodatków na bazie alkenylowej pochodnej bezwodnika kwasu bursztynowego oraz wybranych hydroksyamin. **Tabela 1** przedstawia zestawienie reagentów wraz ze stosunkiem stechiometrycznym, w jakim zostały one użyte do syntez. Reakcje pochodnej bezwodnika kwasu bursztynowego z poszczególnymi aminami prowadzono w kolbie okrągłodennej zaopatrzonej w mieszkadło oraz chłodnicę zwrotną. Do kolby wprowadzono kolejno około 5 g odpowiedniej aminy, bezwodnik kwasu dodecylobursztynowego w odpowiednim stosunku molowym przedstawionym w **Tabeli 1** oraz toluen jako rozpuszczalnik w ilości około 100 ml. Zawartość kolby utrzymywano w temperaturze wrzenia toluenu (około 110°C) za pomocą płaszczka grzejnego przez dwie godziny.

Po zakończeniu reakcji wykonywano widmo w podczerwieni (IR) dla próbki mieszaniny poreakcyjnej w celu stwierdzenia, przez porównanie intensywności pasm absorpcji charakterystycznych dla substratów reakcji oraz intensywności tych pasm w widmie otrzymanym dla mieszaniny poreakcyjnej, czy składniki wyjściowe uległy przereagowaniu. Dla alkenylowej pochodnej bezwodnika kwasu bursztynowego najbardziej charakterystycznymi pasmami absorpcji były: sygnały pochodzące od

Tabela 1. Zestawienie reagentów oraz ich stosunek stechiometryczny w przeprowadzonych syntezach

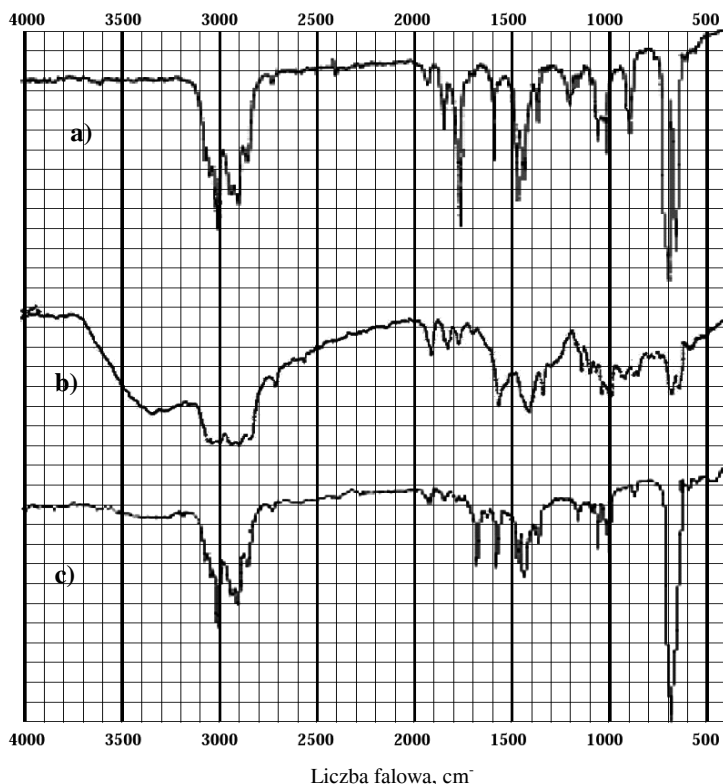
Table 1. Reagents used in the syntheses of additives

Substrat 1	Substrat 2	Stosunek molowy	Nazwa dodatku
 <p>Bezwodnik kwasu dodecylobursztynowego</p>	dietanoloamina	1 : 1	dodatek 1
	dietanoloamina	1 : 2	dodatek 2
	1 - amino - 2 - propanol	1 : 1	dodatek 3
	1 - amino - 2 - propanol	1 : 2	dodatek 4
	Bis(2-hydroksypropylo)amina	1 : 1	dodatek 5
	3-amino-1,2-propanodiol	1 : 1	dodatek 6
	Tris(hydroksymetylo)aminometan	1 : 1	dodatek 7

drgań rozciągających wiązania podwójnego węgiel-tlen w grupie karbonylowej, położony w zakresie liczb falowych $1790\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ oraz pasmo charakterystyczne dla drgań rozciągających wiązań C-O-C, występujące przy ok. 910 cm^{-1} . Z kolei dla amin obserwowano zmiany w intensywności pasma pochodzącego od drgań rozciągających wiązań N-H w grupie aminowej (-NH_2), położonego w zakresie od 3450 do 3200 cm^{-1} . W przypadku wszystkich syntez, w widmach otrzymanych dla mieszaniny poreakcyjnej obserwowano całkowity zanik pasm charakterystycznych dla bezwodnika kwasu bursztynowego oraz znaczne zmniejszenie intensywności absorpcji pasm pochodzących od grupy aminowej. W miejsce pasma pochodzącego od grupy karbonylowej w bezwodniku ($1790\text{--}1770\text{ cm}^{-1}$) pojawiało się pasmo charakterystyczne dla grupy karbonylowej w amidach lub imidach ($1700\text{--}1670\text{ cm}^{-1}$). Należy również zauważyć, że w widmach IR mieszanin poreakcyjnych nie obserwowano silnego pasma pochodzącego od drgań grupy karboksylowej (-COOH), położonego w zakresie $3600\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$, co świadczyć może o niewielkiej ilości tych grup funkcyjnych w produkcie reakcji. Przykładowe widma otrzymane dla alkenylowej pochodnej kwasu bursztynowego, 1-amino-2-propanolu oraz produktu ich syntezy (Dodatek 3) przedstawiono na **Rysunku 1**.

Otrzymane mieszaniny poreakcyjne wykorzystane zostały jako dodatki do benzyny bazowej w postaci przedmieszki w toluenie. Roztwory dodatku w benzynie o danym stężeniu procentowym przygotowywano na podstawie obliczenia stężenia produktów reakcji w przedmieszce w tolu-

enie, gdzie przyjmowano jako masę dodatku całkowitą masę wprowadzonych substratów, zakładając ich całkowite przereagowanie, zaś masa użytego w mieszaninie toluenu była znana. Użycie dodatku w przedmieszce w toluenie znacznie ułatwia wprowadzenie dodatku do paliwa, w którym rozpuszczalność dodatku jest niska. Podobnie rzecz się dzieje podczas komponowania benzyn w rafinerii – pakiety dodatków do benzyn wprowadzanie są do paliwa w postaci przedmieszki w reformacie. Ilość dodatkowego toluenu wprowadzanego do paliwa jest niewielka – dla stężenia dodatku 100 ppm użytego w przedmieszce o stężeniu ok. 20% wag. oznacza wprowadzenie maks. ok. 0,05% węglowodoru aromatycznego w stosunku do masy benzyny w próbce. Wśród aromatów jedynie zawartość benzenu jest szczególnie silnie ograniczana w benzynie



Rys. 1. Widma w podczerwieni otrzymane dla: a) alkenylowej pochodnej bezwodnika kwasu bursztynowego, b) 1-amino-2-propanolu, c) produktu syntezy wymienionych związków (dodatek 3)

Fig. 1. IR spectra collected for: a) alkenyl derivative of succinic acid anhydride, b) 1-amino-2-propanol, c) product of synthesis of compounds a) and b) (additive 3)

(do 1% V/V) natomiast zawartość węglowodorów aromatycznych ogółem nie podlega aż tak silnym obostrzeniom (do 35% V/V) zazwyczaj będąc niższą o 1–3% od tej granicy. Wprowadzenie niewielkiej ilości dodatkowego toluenu do benzyny nie wpływa także na jej właściwości smarne. Toluen jest jednym z głównych składników reformatu – jednego z najistotniejszych komponentów benzyny. Zmiany ilości reformatu w kompozycji benzynowej nie zmieniają w sposób istotny jej smarności (dane niepublikowane).

Badanie smarności benzyn na zmodyfikowanym testerze tribologicznym o ruchu posuwisto-zwrotnym (HFRR)

Do oceny smarności benzyny Eurosuper 95 oraz wpływu otrzymanych dodatków na właściwości tribologiczne paliwa wykorzystano zmodyfikowany aparat HFRR, przystosowany do prowadzenia testów z użyciem benzyny. Zastosowanie większego pojemnika na próbkę, dwuczęściowej pokrywy oraz obniżenie temperatury pomiaru, pozwoliły na ograniczenie stopnia odparowania paliwa.

Przed wykonaniem badania, elementy układu pomiarowego (kulkę i dysk testowy, uchwyt górny, pojemnik na próbkę oraz śruby mocujące dysk i kulkę) poddawano myciu w łaźni ultradźwiękowej. Mycie elementów było dwuetapowe, każdy z etapów trwał 15 minut, najpierw z zastosowaniem n-heptanu, a następnie acetonu. W chwili rozpoczęcia i zakończenia testu tribologicznego dokonywano pomiaru temperatury i wilgotności powietrza w komorze testowej aparatu. Pomiaru zużycia dokonywano za pomocą mikroskopu metalograficznego. Dla każdej próbki benzyny wykonano po trzy testy tribologiczne, wynikiem końcowym dla każdej próbki jest średnia arytmetyczna z wyników przeprowadzonych testów. Warunki prowadzenia testów tribologicznych przedstawione są w **Tabeli 2**. Temperaturę paliwa utrzymywano na stałym poziomie.

Tabela 2. Parametry testów HFRR dla benzyny

Table 2. Parameters of HFRR tests for gasoline

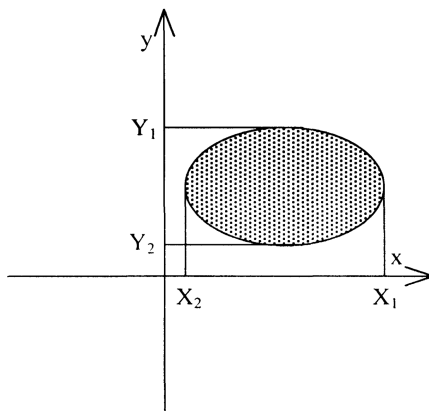
Parametr	Wartość
Amplituda [mm]	1000
Częstotliwość [Hz]	50
Obciążenie [g]	200
Czas testu [min]	75
Temperatura paliwa [°C]	25
Objętość próbki [ml]	10
Materiał kulki	AISI 52100, 800 VPN
Materiał dysku	AISI 52100, 200 VPN

Sposób opracowania wyników testów tribologicznych

Sposób pomiaru wielkości średnicy śladu zużycia kulki i procedurę korygowania wartości średnicy śladu zużycia (uwzględnienie temperatury i wilgotności otoczenia) przyjęto zgodnie z normą CEC F-06-A-96.

Średnicę śladu zużycia kulki MWSD wyznaczano obierając umowny układ współrzędnych x - y i mierząc średnicę śladu zużycia względem osi x (zgodnie z kierunkiem ruchu posuwisto-zwrotnego wykonywanego przez kulkę podczas testu) i względem osi y (prostopadle do kierunku ruchu posuwisto-zwrotnego wykonywanego przez kulkę podczas testu) z dokładnością $\pm 1 \mu\text{m}$ (**Rysunek 2**).

$$\text{MWSD} = [(X_1 - X_2) + (Y_1 - Y_2)]/2$$



Rys. 2. Sposób pomiaru średnicy śladu zużycia kulki MWSD

Fig. 2. Measurement of MSWD wear scar diameter on the ball

Obliczoną wartość MWSD skorygowano uwzględniając temperaturę i wilgotność otoczenia w chwili rozpoczęcia i w chwili zakończenia testu, w celu wyznaczenia wartości WS 1,4 w μm .

$$\text{WS 1.4} = \text{MWSD} + 60 * (1,4 - \text{AVP})$$

gdzie: AVP – średnia prężność pary podczas testu, kPa:

$$\text{AVP} = (\text{AVP}_1 + \text{AVP}_2)/2$$

gdzie: AVP_1 – prężność pary w chwili rozpoczęcia testu, kPa:

$$AVP_1 = (\%RH_1 * 10v) / 750$$

gdzie: $\%RH_1$ – wilgotność względna otoczenia w chwili rozpoczęcia testu, %;

$$v = 8,017352 - [1705,984 / (231,8636 + T_1)]$$

gdzie: T_1 – temperatura otoczenia w chwili rozpoczęcia testu, °C;
 AVP_1 – prężność pary w chwili zakończenia testu, kPa:

$$AVP_2 = (\%RH_2 * 10v) / 750$$

gdzie: $\%RH_2$ – wilgotność względna otoczenia w chwili zakończenia testu, %;

$$v = 8,017352 - [1705,984 / (231,8636 + T_2)]$$

gdzie: T_2 – temperatura otoczenia w chwili zakończenia testu, °C.

Właściwości smarne benzyny Eurosuper 95

Jako benzynę bazową wykorzystano standardową benzynę typu Eurosuper 95. W benzynie tej rozpuszczono dodatki 1–7, otrzymane na drodze syntez substancji przedstawionych w **Tabeli 1**. Przygotowano roztwory dodatków o stężeniu 50 ppm oraz 100 ppm w przeliczeniu na ilość produktu reakcji użytego w przedmieszce w toluenie. **Tabela 3** przedstawia podstawowe właściwości fizykochemiczne tego paliwa oraz wyniki badań tribologicznych przeprowadzonych dla benzyny Eurosuper 95.

Tabela 3. Charakterystyka benzyny Eurosuper 95 poddanej testowi tribologicznemu (HFRR) i wyniki tego testu

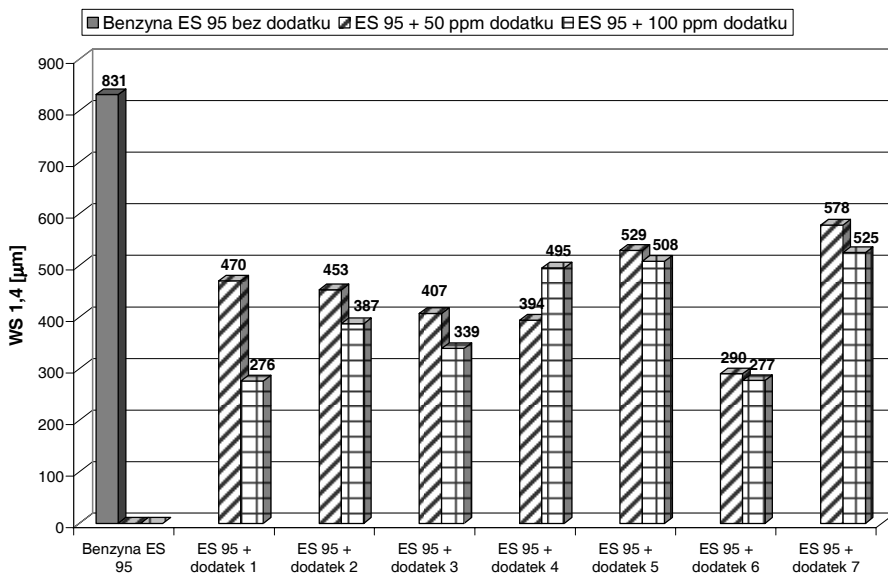
Table 3. Properties of Eurosuper 95 gasoline tested on HFRR apparatus and results of tribological tests

Rodzaj benzyny	LOB	Gęstość [kg/m ³]	Zawartość				F [%]	μ	WS1,4 [μm]
			Siarki [ppm]	Benzeny [% (V/V)]	Aromatów [% (V/V)]	Tlenu [% (m/m)]			
ES 95	95	720–775	< 10	< 1	< 35	< 2,7	18	0,93	831

Benzyna Eurosuper 95 charakteryzuje się niską smarnością, o czym świadczy duża wartość skorygowanej średnicy śladu zużycia ($WS_{1,4} = 831 \mu\text{m}$). Dużemu zużyciu towarzyszy wysoki współczynnik tarcia (wartość średnia $\mu = 0,930$) oraz niska grubość filmu smarowego $F = 18\%$.

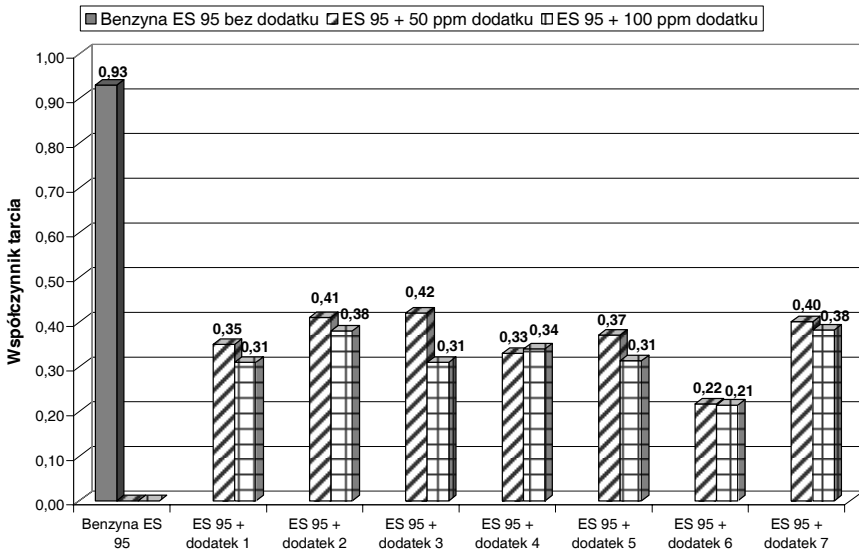
Badanie wpływu pochodnych bezwodnika kwasu bursztynowego i hydroksyamin na smarność benzyny Eurosuper 95

Otrzymane pochodne hydroksyamin i bezwodnika kwasu bursztynowego (Dodatki 1–7) wykorzystano jako dodatki do benzyny Eurosuper 95. Zbadano smarność roztworów tych dodatków w tej benzynie w stężeniach 50 i 100 ppm (mg/kg). **Rysunki 3–5** przedstawiają odpowiednio wpływ badanych dodatków w stężeniu 50 i 100 ppm na skorygowaną średnicę śladu zużycia, średni współczynnik tarcia oraz średnią wartość grubości filmu smarowego.



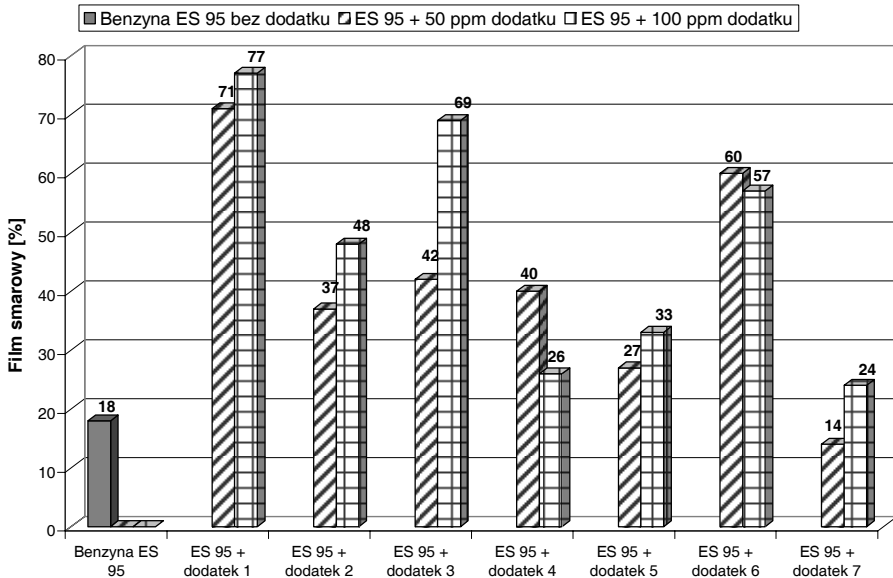
Rys. 3. Wpływ dodatków na smarność benzyny wyrażoną jako skorygowana średnica śladu zużycia kulki ($WS_{1,4}$) w teście na aparacie HFRR

Fig. 3. Influence of additives on gasoline's lubricity expressed as corrected wear scar diameter on the ball ($WS_{1,4}$) in a HFRR test



Rys. 4. Wpływ dodatków na średni współczynnik tarcia zarejestrowany podczas testu na aparacie HFRR

Fig. 4. Influence of synthesized additives on average friction coefficient recorded during HFRR tests



Rys. 5. Wpływ dodatków na średnią grubość filmu smarowego zarejestrowaną podczas testu na aparacie HFRR

Fig. 5. Influence of synthesized additives on average film thickness recorded during HFRR tests

Wszystkie przebadane dodatki wykazały korzystny wpływ na smarność benzyny Eurosuper 95 już w stężeniu 50 ppm. W szczególności dodatek 6, otrzymany z alkenylowej pochodnej bezwodnika kwasu bursztynowego oraz 3-amino-1,2-propanodiolu, wykazał szczególnie wysoką skuteczność w redukcji zużycia podczas testu na aparacie HFRR. Skorygowana średnica śladu zużycia dla benzyny ES 95 zawierającej 50 ppm dodatku 6 wyniosła jedynie 290 μm , co stanowi znaczącą poprawę w stosunku do benzyny bez dodatku ($WS_{1,4} = 831 \mu\text{m}$). Zwiększenie stężenia dodatku 6 do 100 ppm zaowocowało dalszą, niewielką redukcją zużycia do 277 μm . W stężeniu 50 ppm silny wpływ na smarność benzyny wykazały także dodatki 1, 2, 3 i 4, redukując skorygowaną średnicę śladu zużycia do odpowiednio (470, 453, 407 i 394 μm). W większości przypadków zwiększenie stężenia dodatku do 100 ppm przyniosło obniżenie średnicy śladu zużycia (do 276 μm dla dodatku 1, 387 μm dla dodatku 2 i 339 μm dla dodatku 3). W przypadku dodatku 4 zaobserwowano nietypowy wzrost średnicy śladu zużycia dla stężenia 100 ppm w porównaniu ze stężeniem 50 ppm (z 394 μm do 495 μm dla stężenia 100 ppm). Dodatki 5 i 7 wykazały nieco słabszy wpływ na smarność benzyny ES 95, redukując średnicę śladu zużycia w stężeniu 100 ppm odpowiednio do 508 i 525 μm .

Redukcji zużycia tribologicznego towarzyszył znaczny spadek średniego współczynnika tarcia rejestrowanego w czasie testu oraz wzrost grubości filmu smarowego. Średni współczynnik tarcia dla benzyny bez dodatku wynosił 0,930, podczas gdy dodatek 6 w stężeniu 100 ppm powodował jego redukcję do wartości 0,210, a dodatki 1, 3 i 5 do 0,310.

Najwyższe wartości grubości filmu smarowego zarejestrowano dla dodatków 1, 3 i 6 w stężeniu 100 ppm (odpowiednio 77, 69 i 57%), co oznacza znaczną zdolność badanych substancji do tworzenia warstwy granicznej w styku tarciovym. Benzyna Eurosuper 95 ma znacznie mniejsze zdolności do tworzenia warstwy granicznej ($F = 18\%$). Dodatki, które wykazały najniższą skuteczność w redukcji zużycia (5 i 7), również najslabiej wpływały na tworzenie warstwy granicznej (wartości filmu smarowego odpowiednio 33 i 24%, dla stężenia 100 ppm).

Porównując skuteczność dodatków otrzymanych z dietanoloaminy i 1-amino-2-propanolu, które to substancje zostały zastosowane w stosunku molowym 1:1 i 2:1 w odniesieniu do bezwodnika kwasu bursztynowego, należy stwierdzić, że dodatki, w których stosunek molowy reagentów wynosił 1:1 (dodatki 1 i 3), wykazały lepsze właściwości przeciwzużyciowe niż odpowiednie dodatki, dla których stosunek molowy

bezwodnik kwasu bursztynowego – hydroksyamina wynosił 1:2 (dodatki 2 i 4). Zjawisko to może być spowodowane obecnością w mieszaninie poreakcyjnej pewnej ilości nieprzereagowanej aminy, która ma niższą zdolność do tworzenia stabilnej warstwy ochronnej na trących powierzchniach.

Lepsze właściwości przeciwzużyciowe dodatków otrzymanych z bezwodnika i hydroksyminy zastosowanych w stosunku molowym 1:1 mogą być także związane z nieprzereagowaniem części grup karboksylowych powstałych w wyniku otwarcia pierścieniowego układu bezwodnika w trakcie jego reakcji z hydroksyaminą. Obecność wolnych grup karboksylowych korzystnie wpływa na zdolność do adsorpcji i chemisorpcji cząsteczek dodatku na smarowanej powierzchni.

WNIOSKI

Spośród produktów syntezy, dodatki otrzymane w wyniku reakcji pochodnej bezwodnika kwasu bursztynowego i dietanoloaminy, 1-amino-2-propanolu oraz 3-amino-1,2-propanodiolu, zastosowane w stężeniu 50 ppm spowodowały znaczną redukcję średnicy śladu zużycia, do odpowiednio 470, 407 i 290 μm , przyczyniając się jednocześnie do obniżenia współczynnika tarcia i zwiększenia grubości filmu smarowego. Dodatek otrzymany na drodze reakcji hydroksyamin z bezwodnikiem kwasu bursztynowego w stosunku molowym 2:1 wykazały nieco gorsze właściwości przeciwzużyciowe niż ich odpowiedniki sporządzone w stosunku molowym 1:1. Zwiększenie stężenia dodatków do 100 ppm przyniosło dalszą redukcję zużycia w przypadku dodatku 1 i dodatku 3 odpowiednio do 276 μm i 339 μm , natomiast dla najskuteczniejszego w stężeniu 50 ppm dodatku 6, w stężeniu 100 ppm nie uzyskano dalszej znaczącej redukcji zużycia. W przypadku zastosowania dodatków 1, 3 i 6 możliwe jest uzyskanie przez niskosiarkową benzynę poziomu smarności wymaganego dla olejów napędowych (maksymalna średnica śladu zużycia WS 1,4 = 460 μm , wg PN-EN 590:2009), przy czym w przypadku olejów napędowych aparatura wtryskowa w silniku pracuje w warunkach wielokrotnie wyższego ciśnienia roboczego niż dla bezpośredniego wtrysku benzyny. Wyniki otrzymane w tej pracy pozwalają stwierdzić, że produkty reakcji bezwodnika kwasu bursztynowego oraz hydroksyamin, zawierające głównie amidy, imidy i/lub estry są substancjami mogącymi skutecznie poprawiać smarność niskosiarkowych benzyn silnikowych.

LITERATURA

1. Wei D. P., Spikes H. A.: Fuel Lubricity – Fundamentals and Review. *Fuels International*, 2000, 1, 1, 45–65.
2. Baczewski K., Kaldowski T.: Paliwa do silników o zapłonie iskrowym. *Wydawnictwa Komunikacji i Łączności*, Warszawa, 2005, s. 242.
3. Bratský D., Stacho D.: Low Sulphur Motor Gasoline Lubricity. *Proceedings of 4th International Colloquium FUELS*, Esslingen, Germany, 2003, 393–397.
4. Wei D. P., Spikes H. A., Korzec S.: The Lubricity of Gasoline. *Tribology Transactions*, 1999, 42, 4, 813–823.
5. Gentry D. R., Stehlin M. P., Weers J. J.: Fatty acid amide lubricity aids and related methods for improvement of lubricity of fuels. US 6,562,086, 2003.
6. Schilowitz A. M.: Gasoline additive concentrate. US 5,968,211, 1999.
7. McCallum A. J., Weers J. J.: Fuel Lubricity from Blends of Lubricity Improvers and Corrosion Inhibitors or Stability Additives. US 20050132641, 2005.
8. De Rosa T. F., De Blase F. J., Kaufman B. J., Rawdon M. G., Ketcham J. R., Wyman B. A.: Fuel Composition Containing Friction Modifier. US 6,835,217, 2004.
9. Schieler L.: Fuel Additive for Use in Alcohol Fuels. US 4,668,245, 1987.
10. Przedlacki M., Baranowski P.: Modyfikacja właściwości smarnych benzyn silnikowych za pomocą wybranych dodatków, *Tribologia*, 2007, 5, 119–134.
11. Yoshimura T., Akimoto A., Yoshii T., Ichikawa T., Komata T.: Gasoline Additive for Direct Injection Type Gasoline Engine. JP 11035952, 1999.
12. Barbour R. H., Rickeard D. J., Schilowitz A. M.: Fuel composition. US 20030154648, 2003.
13. Erdemir, Ali: Method to improve lubricity of low-sulfur diesel and gasoline fuels. US 20030045435, 2003.

Recenzent:
Jarosław MOLENDĄ

Summary

The issue of gasoline lubricity is related to the increase of popularity of direct gasoline injection engines and reduction of sulphur content in these fuels. Modern gasolines have low lubricity which can be improved by the use of anti-wear additives. In this work the

influence of additives synthesized from alkenyl derivative of succinic acid anhydride and selected hydroxyamine on the lubricity of commercially available Eurosuper 95 gasoline was studied. Modified high frequency reciprocating rig (HFRR) tester was employed in this study. Some of synthesized additives introduced into Eurosuper 95 gasoline in 50 ppm concentration significantly improved its lubricity, which was demonstrated by reduction of corrected wear scar diameter from 831 μm for base fuel to values lower than 450 μm , which was accompanied by reduction of friction coefficient from $\mu = 0.93$ to $\mu = 0.31\text{--}0.33$.

