

Winicjusz STANIK  
Aleksander MAZANEK  
Janusz JAKÓBIEC

PTNSS–2015–3490

## Study of diesel oil containing 7% (v/v) of FAME and cetane boost additive for the assessment its utility and purity of injectors

*The paper presents the results of laboratory tests of diesel oils containing 7% (V/V) of FAME in terms of quality requirements according to the EN 590: 2013-12 and DIN EN 14214 + A1: 2014-04. Moreover the effect of 2-ethylhexyl nitrate as cetane boost additive for fuel oxidation stability was studied. A very important part of the work is the study of motor diesel fuels with the participation of 7% (V/V) FAME on coking of the needle injector system of compressed ignition engine.*

Key words: *biofuel, injectors` evaluation, cetane booster*

### Badania oleju napędowego zawierającego 7 %(v/v) FAME i dodatek cetanowy w zakresie oceny użytkowej i czystości wtryskiwaczy czopikowych

*W pracy zamieszczono wyniki badań laboratoryjnych i testowych olejów napędowych z udziałem 7 %(V/V) FAME w zakresie wymagań jakościowych wg norm PN EN 590 : 2013-12 i PN EN 14214+A1 : 2014-04 oraz wpływu azotanu 2-etyloheksyli jako dodatku podwyższającego liczbę cetanową na stabilność oksydacyjną paliwa. Bardzo ważnym elementem pracy są badania silnikowe olejów napędowych z udziałem 7 %(V/V) FAME dotyczące zakoksovania wtryskiwaczy czopikowych układu wtryskowego silnika o zapłonie samoczynnym.*

Słowa kluczowe: *biopaliwo, ocena wtryskiwaczy, dodatek cetanowy*

## 1. Wprowadzenie

Obecnie podstawowym rodzajem paliwa do zasilania silników o zapłonie samoczynnym są oleje napędowe jako mieszanina ciekłych węglowodorów o temperaturze wrzenia 150°C – 360°C, uszlachetnione specjalnymi dodatkami. Najważniejszym zadaniem paliwa do silników o zapłonie samoczynny (ZS) jest zapewnianie najlepszej funkcjonalności i największej efektywności przy możliwie najmniejszej zawartości toksycznych składników w powstających spalinach. Postęp w zakresie konstrukcji silników o ZS sprawił, że zwrócono także dużą uwagę na zapewnienie zasilania silników paliwami o ściśle określonych, powtarzalnych właściwościach fizykochemicznych. W ostatnich latach podjęto szerokie działania nad wprowadzeniem do praktycznego stosowania w silnikach o ZS paliw innych niż oleje napędowe. Paliwa te pochodzą często ze źródeł odnawialnych, a ich głównymi zaletami jest mniejsza szkodliwość dla środowiska naturalnego – ich samych i produktów ich spalania w silniku. Jako paliwo niekonwencjonalne do zasilania silników o ZS mogą być stosowane produkty ciekłe, najczęściej oleje roślinne i ich estry, a także gaz ziemny i mieszanina propan – butan, oraz biogaz. Każdy rodzaj paliwa ma swoją specyfikę, a jego właściwości i zastosowanie odnoszono do klasycznego oleju napędowego. Istotną rolę w ocenie użytkowej paliwa przeznaczonego do zasilania

silników o ZS odgrywa skłonność do koksovania rozpylaczy otworkowych układu paliwowego.

## 2. Badania oleju napędowego gatunku B zawierającego 7 %(V/V) FAME

Do skomponowania bazowego oleju napędowego letniego w gatunku B zawierającego 7 %(V/V) FAME użyto estrów metylowych kwasu rzepakowego (RME) produkcji przemysłowej z Lotos Biopaliwa Sp. Z O.O. Wymagania jakościowe według normy PN-EN 14214+A1:2014-04 "Estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME) do użytku w silnikach samochodowych o zapłonie samoczynnym (Diesla) i zastosowań grzewczych" oraz właściwości fizykochemiczne RME przedstawiono w tabeli 1. Wymagania jakościowe oleju napędowego według normy PN-EN 590:2013-12 i właściwości fizykochemiczne bazowego oleju napędowego letniego gatunku B zawierającego 7 % (V/V) FAME przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 1. Wymagania jakościowe według normy PN-EN 14214+A1:2014-04 oraz właściwości fizykochemiczne RME.

Właściwość	Jednostka	Wymagania wg PN-EN 14214+A1:2014-04		RME
		Zakres		
		minimum	maksimum	
Zawartość estrów metylowych kwasów tłuszczowych	% (m/m)	96,5	-	97,5
Gęstość w temperaturze 15°C	kg/m <sup>3</sup>	860	900	882
Lepkość kinematyczna w temp. 40°C	mm <sup>2</sup> /s	3,50	5,00	4,50
Temperatura zapłonu	°C	101	-	pow.130
Zawartość siarki	mg/kg	-	10,0	5,0
Liczba cetanowa	-	51,0	-	52,7
Zawartość popiołu siarczanowego	% (m/m)	-	0,02	0,01
Zawartość wody	mg/kg	-	500	300
Zawartość zanieczyszczeń stałych	mg/kg	-	24	15,0
Stabilność oksydacyjna w temperaturze 110°C	h	8,0	-	12,5*
Liczba kwasowa	mg KOH/g	-	0,50	0,29
Liczba jodowa	gJodu/100g	-	120	116
Zawartość estru metylowego kwasu linolenowego	% (m/m)	-	12,0	7,3
Zawartość estrów metylowych kwasów polienowych (zawierających conajmniej cztery wiązania podwójne)	% (m/m)	-	1,00	0,10
Zawartość alkoholu metylowego	% (m/m)	-	0,20	0,01
Zawartość monoacylogliceroli	% (m/m)	-	0,70	0,45
Zawartość diacylogliceroli	% (m/m)	-	0,20	0,1
Zawartość triacylogliceroli	% (m/m)	-	0,20	pon.0,05
Zawartość wolnego glicerolu	% (m/m)	-	0,02	0,01
Zawartość metali grupy I (Na + K)	mg/kg	-	5,0	4,0
Zawartość metali grupy II (Ca +Mg)	mg/kg	-	5,0	1,0
Zawartość fosforu	mg/kg	-	4,0	2,0
* Produkt stabilizowany pakietem przeciwutleniająco - biocydowym - Bioxi-ten®60				

Tabela 2. Wymagania jakościowe według normy PN-EN 590:2013-12 dla oleju napędowego oraz właściwości fizykochemiczne bazowego oleju napędowego letniego w gatunku B.

Właściwość	Jednostka	Wymagania wg PN-EN 590:2013-12		Bazowy olej napędowy letni gatunek B
		Zakres		
		minimum	maksimum	
Liczba cetanowa		51,0	-	52,0
Indeks cetanowy		46,0	-	-
Gęstość w temp. 15°C	kg/m <sup>3</sup>	820,0	845,0	833,0
Zawartość wielopierścieniowych węglodorów aromatycznych	% (m/m)	-	8,0	2,8
Zawartość siarki	mg/kg	-	10,0	4,2
Temperatura zapłonu	°C	powyżej 55	-	66
Pozostałość po koksowaniu (w 10% pozostałości destylacyjnej)	% (m/m)	-	0,3	0,03
Pozostałość po spoieleniu	% (m/m)	-	0,01	pon.0,01
Zawartość wody	mg/kg	-	200	-
Zawartość zanieczyszczeń	mg/kg	-	24	4,0
Odporność na utlenianie	g/m <sup>3</sup>	-	25	-
	h	20	-	23
Lepkość kinematyczna w 40°C	mm <sup>2</sup> /s	-	2,00	2,54
Skład frakcyjny do 250°C destyluje do 350°C destyluje 10% (V/V) destyluje do temp. °C 50% (V/V) destyluje do temp. °C 90% (V/V) destyluje do temp. °C 95% (V/V) destyluje do temp. °C Koniec destylacji	% (V/V)	-	< 65	40
	% (V/V)	85	-	95
	°C	-	-	207
	°C	-	-	266
	°C	-	-	344,5
	°C	-	360	359
				368
Estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME)	% (V/V)	-	7,0	7,0

### 3. Wpływ dodatku cetanowego na właściwości użytkowe oleju napędowego zawierającego FAME i czystość wtryskiwaczy

Propozycja Światowej Karty Paliw WWFC 5 (Worldwide Fuel CHapter) dla kategorii oleju napędowego 4 i 5 zaleca aby olej napędowy FAME i/lub inne biokomponenty typu HVO (Hydrotreated Vegetable Oil) uwodornionych olejów roślinnych lub BTL (Biomass to Liquid) ciekłych paliw z biomasy posiadał liczbę cetanową minimum 55 jednostek. Znany jest również ze Światowej Karty Paliw (WWFC5) korzystny wpływ liczby cetanowej na rozruch silnika w niskich temperaturach jak również na emisję hałasu, cząstek stałych (PM) tlenku

węgla (CO), tlenków azotu (NO<sub>x</sub>) i niespalonych węglowodorów (HC). [1, 2, 3] Paliwa posiadające liczbę cetanową 55 jednostek obniżają emisję węglowodorów do 40 %. Wzrost liczby cetanowej oleju napędowego ma znaczący wpływ na zmniejszenie zużycia paliwa, szczególnie w wypadku silników pracujących pod stosunkowo niewielkim obciążeniem a więc w samochodach osobowych i lekkich dostawczych.[1] Wyższa liczba cetanowa oleju napędowego umożliwia kontrolę opóźnienia zapłonu i przebieg stabilnego spalania, szczególnie w nowoczesnych silnikach wyposażonych w wysokociśnieniowe układy wtrysku paliwa zwane "High Pressure Common Rail System" (HPCRS) i recyrkulację spalin. Olej napędowy o wyższej liczbie cetanowej poprawia właściwości rozruchowe silnika w niskich temperaturach zmniejszając cykl rozruchowy silnika. Liczba cetanowa jest miarą charakteryzującą zdolność oleju napędowego do samozapłonu w silniku o zapłonie samoczynnym i polega na pomiarze czasu opóźnienia samozapłonu, który jest czasem licznym pomiędzy początkiem wtrysku paliwa a początkiem spalania wybuchowego, który powoduje wyraźny wzrost ciśnienia.[4] Okres opóźnienia samozapłonu może być wyrażony w milisekundach lub kątach obrotu wału korbowego silnika przed górnym martwym położeniem tłoka.[5]. Ze względu na charakter zjawisk fizykochemicznych towarzyszących opóźnieniu samozapłonu rozróżnia się dwie części okresu opóźnienia samozapłonu: fizyczną i chemiczną. Okres opóźnienia samozapłonu jest sumą opóźnienia fizycznego samozapłonu i opóźnienia chemicznego samozapłonu.

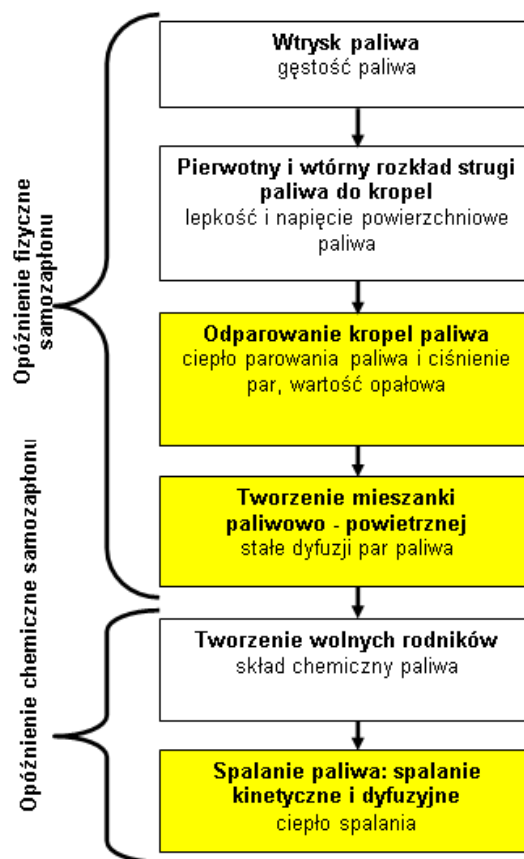
$$\tau_{id} = \tau_{fiz.} + \tau_{chem} \quad (1)$$

$\tau_{id}$  - opóźnienie samozapłonu

$\tau_{fiz.}$  - fizyczne opóźnienie samozapłonu

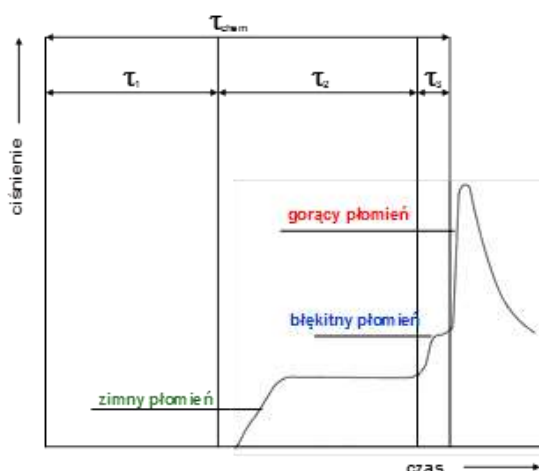
$\tau_{chem}$  - chemiczne opóźnienie samozapłonu

Okres opóźnienia samozapłonu zależy od właściwości fizykochemicznych paliwa co przedstawiono na rysunku 1. [6, 7]



Rys 1 Wpływ właściwości fizykochemicznych oleju napędowego na proces tworzenia mieszanki paliwowo-powietrznej i przebieg procesu samozapłonu w silniku o zapłonie samoczynnym według [6, 7]

Część fizyczna opóźnienia samozapłonu obejmuje czas od chwili wtrysku paliwa do czasu kiedy mieszanka paliwowo - powietrzna osiągnie temperaturę inicjacji przedzapłonowych reakcji chemicznych. W tym czasie następuje rozpad pierwotny i wtórny strugi paliwa, częściowe odparowanie i dyfuzja par paliwa z fazy ciekłej. Czas opóźnienia samozapłonu chemicznego jest dużo krótszy od opóźnienia fizycznego samozapłonu i w sposób istotny zależy od temperatury i parametrów energetycznych oraz chemicznych paliwa. W tym okresie struktura cząsteczkowa paliwa ulega przemianom fizykochemicznym. Na podstawie dotychczasowej wiedzy, chemiczne opóźnienie samozapłonu można podzielić na trzy fazy przedstawione na rysunku 2.



Rys 2 Przebieg zmiany ciśnienia w funkcji czasu dla opóźnienia chemicznego samozapłonu  $\tau_{\text{Chem}}$

Według Zabłockiego [8] część chemiczna opóźnienia samozapłonu obejmuje przebieg wielu chemicznych reakcji łańcuchowych począwszy od tworzenia wolnych rodników aż do spalania paliwa a sam czas opóźnienia chemicznego samozapłonu  $\tau_{\text{Chem}}$  jest sumą  $\tau_1$ ,  $\tau_2$ ,  $\tau_3$  i wynosi

$$\tau_{\text{Chem}} = \tau_1 + \tau_2 + \tau_3 \quad (2)$$

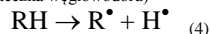
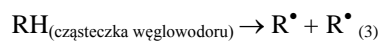
przy czym:

$\tau_1$  - oznacza okres opóźnienia zimnych płomieni

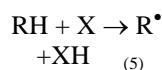
$\tau_2$  - oznacza okres opóźnienia niebieskich płomieni

$\tau_3$  - oznacza okres opóźnienia gorących płomieni

Pierwsza faza utleniania oleju napędowego zachodzi w zakresie temperatur  $380^{\circ}\text{C}$  i  $480^{\circ}\text{C}$  i obejmuje obszar inicjacji przedzapłonowych reakcji chemicznych i pojawienie się zimnych płomieni a całkowita szybkość procesu chemicznego utleniania maleje wraz ze wzrostem temperatury odznaczając się ujemnym współczynnikiem temperaturowym "negative temperature coefficient" (NTC). W tym zakresie temperatur inicjowane są reakcje rozkładu cząsteczek węglowodorów według reakcji 3 i 4. W wyniku rozkładu cząsteczki węglowodoru tworzą się dwa rodniki alkilowe lub jeden rodnik alkilowy i rodnik wodoru.



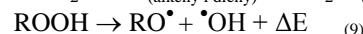
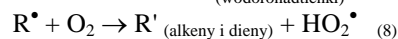
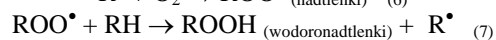
Rekcje te opisują zerwanie wiązań kowalencyjnych z wytworzeniem dwóch rodników i są zależne od struktury cząsteczki. Przemieszczenie wodoru między rodnikiem a cząsteczką węglowodoru może być również generowane przez inne reaktywne rodniki według reakcji (5).



Gdzie:

X oznacza  $\text{H}^{\bullet}$ ,  $\text{O}^{\bullet}$ ,  $\text{OH}^{\bullet}$ ,  $\text{HO}_2^{\bullet}$ , i  $\text{CH}_3^{\bullet}$  jak również alkilnadtlenki  $\text{ROO}^{\bullet}$ .

Alkilorodniki mogą ulegać wewnętrznej izomerizacji oraz dalszemu rozkładowi ulegając  $\beta$ -rozkładowi tworząc cząsteczki z podwójnym wiązaniem. Druga faza rozwoju utleniania i spalania oleju napędowego zachodząca w zakresie temperatur  $480^{\circ}\text{C}$  do  $630^{\circ}\text{C}$  wiąże się z pojawieniem błękitnych płomieni, wzrostem ciśnienia i temperatury oraz zapoczątkowanie rozgałęzionej reakcji łańcuchowej wolnych rodników węglowodorowych z tlenem według reakcji 6, 7, 8 i 9.



Okres opóźnienia błękitnych płomieni trwa krótko a uwolniona w trakcie wyżej wymienionych reakcji energia prowadzi do pojawienia się gorących płomieni i spalania wybuchowego węglowodorów, któremu towarzyszy wzrost temperatury, ciśnienia i emisji światła widzialnego [9].

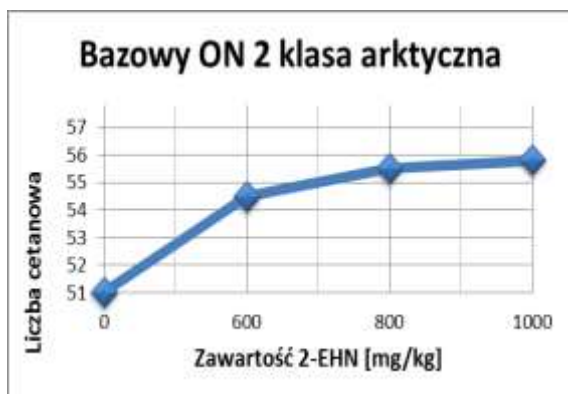
#### 4. Badania laboratoryjne azotanu 2-etyloheksylu (Nitrocel<sup>®</sup> 50) w zakresie podwyższenia liczby cetanowej oleju bazowego [10]

Silniki szybkoobrotowe wymagają zasilania paliwem o dużych wartościach liczby cetanowej. Zastosowanie paliwa o małej LC powoduje twardą pracę, niepełne spalanie i trudniejszy rozruch zimnego silnika. Oleje napędowe do szybkoobrotowych silników o ZS powinny mieć LC powyżej 45. Przy mniejszych wartościach LC następuje wydłużenie okresu opóźnienia zapłonu co przyczynia się do wystąpienia twardej pracy silnika. Jednak coraz większe zapotrzebowanie na olej napędowy o coraz większej LC powoduje, że trzeba ją uzyskiwać wprowadzając dodatki poprawiające właściwości samozapłonowe olejów napędowych – mówimy wtedy o „LC sztucznej”. Są to substancje, które łatwo rozkładają się i inicjują reakcję utleniania. Skuteczność ich działania i zwiększenie LC paliw węglowodorowych zależy od składu strukturalno-grupowego tych paliw. Właściwości fizykochemiczne dodatku podwyższającego liczbę cetanową Nitrocel<sup>®</sup> 50 produkcji Nitroerg S.A. będącego azotanem 2-etyloheksylu przedstawiono w tabeli 3.

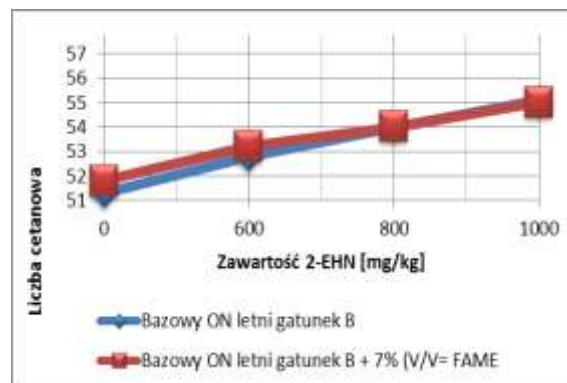
Tabela 3 Właściwości fizykochemiczne dodatku Nitrocel<sup>®</sup> 50

Badane parametry	Jednostka	Wyniki badań
Barwa w skali Hazena		25
Gęstość w temperaturze 20°C	kg/m <sup>3</sup>	964
Gęstość w temperaturze 15°C	kg/m <sup>3</sup>	968
Zawartość wody	mg/kg	330
Współczynnik załamania światła		1,4308
Zawartość 2-EHN	% (m/m)	99,9
Zawartość alkoholu 2-etyloheksylowego	% (m/m)	< 0,05
Kwasowość (HNO <sub>3</sub> )	mg/kg	30

Ocenę właściwości zapłonowych (liczba cetanowa) oznaczano w silniku CFR według normy PN-EN ISO 5165 i przedstawiono na rysunkach 3 i 4.



Rys 3. Ocena właściwości zapłonowych dla bazowego oleju napędowego 2 klasy arktycznej uszlachetnionej 2-EHN



Rys 4. Ocena właściwości zapłonowych dla bazowego oleju napędowego letniego gatunek B uszlachetnionego 2-EHN

## 5. Badania laboratoryjne oleju napędowego z udziałem 7 % (V/V) FAME w zakresie stabilności oksydacyjnej [10]

Udział 7 % (V/V) FAME w oleju napędowym o ultraniskiej zawartości siarki zmniejsza stabilność paliwa co powoduje przyspieszoną degradację oksydacyjną paliwa w czasie jego magazynowania i eksploatacji. Stabilność paliwa to odporność paliwa na procesy degradacji i utratę właściwości paliwa spełniającego wymagania norm i specyfikacji. Olej napędowy zawierający FAME ulega degradacji w czasie magazynowania i eksploatacji w różnym stopniu zależnym od wielu czynników w następujący sposób:

- w kontakcie z tlenem z powietrza ulega procesom utleniania i autooksydacji;
- w wyższych temperaturach podlega procesowi rozkładu termicznego termooksydacyjnego;
- w kontakcie z wodą i wilgocią w czasie magazynowania i transportu ulega hydrolyzie;
- w przypadku nienależytego utrzymania zbiorników w czystości ulega zakażeniu mikrobiologicznemu.

Utlenianie estrów kwasów tłuszczowych (FAME) to złożony proces i rozpoczyna się od powstawania nadtlenuków i wodoronadtlenków jako pierwotnych produktów utleniania, które uczestniczą w mechanizmie powstawania wtórnych produktów utleniania w postaci aldehydów, niskocząsteczkowych kwasów organicznych i wysokocząsteczkowych oligomerów kwasów tłuszczowych powstałych w wyniku polimeryzacji utleniającej.

Termiczna, oksydacyjna i termooksydacyjna stabilność oleju napędowego oraz jego chemiczna reaktywność zależy od składu frakcyjnego oleju i udziału FAME jako biokomponentu. Skłonność do utleniania biokomponentu znaną z literatury jako indeks stabilności oksydacyjnej OX przedstawiony wzorem 10 zależy od udziału nienasyconych estrów

metylowych kwasów tłuszczowych w matrycy FAME [11].

$$OX = \frac{0,02(\%O) + (\%L) + 2(\%Ln)}{100} \quad (10)$$

gdzie:

O - oznacza zawartość procentową kwasu oleinowego (18:1);

L - oznacza zawartość procentową kwasu linolowego (18:2);

Ln - oznacza zawartość procentową kwasu linolenowego (18:3).

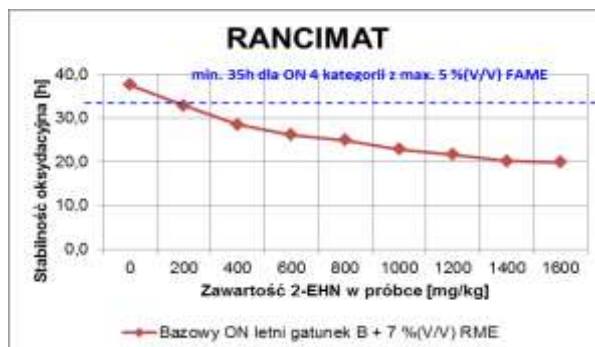
Wymagania według Światowej Karty Paliw (WWFC2013) dla oleju napędowego kategorii 4 zawierającego 5,0 %(V/V) FAME odnośnie odporności na utlenianie wynoszą odpowiednio:

- odporność na utlenianie metodą 2a według normy EN 15751:2009 "Detremination of oxidation stability by acclerated oxidation method" powinna wynosić minimum 35 godzin;
- odporność na utlenianie metodą 2c według normy EN 16091:2011 "Detremination of oxidation stability by rapid small scale oxidation method" powinna wynosić minimum 65 minut. [1]

Wyniki badań wpływu azotanu 2-etyloheksylu na stabilność oksydacyjną oleju napędowego letniego gatunek B zawierającego 7 %(V/V) RME przedstawiono w tabeli 4 i 5 i rysunkach 5 i 6 a wpływ azotanu 2-etyloheksylu na stabilność oksydacyjną bazowego oleju napędowego gatunek B zawierającego 7 %(V/V) RME uszlachetnionego nowo opracowanym w INiG-PIB inhibitorem utleniania nowej generacji Petroxiten® 20 przedstawiono w tabeli 6 i 7 oraz rysunkach 7 i 8.

Tabela 4 Wyniki badań RANCIMAT wpływu 2-EHN na stabilność oksydacyjną dla ON letniego gatunek B + 7 %(V/V) RME

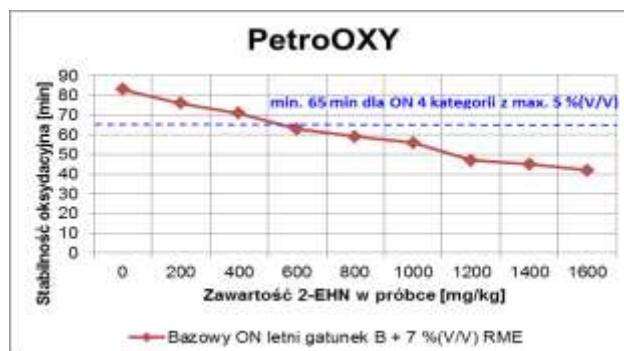
ON letni gatunek B + 7 %(V/V) RME	
Zawartość 2-EHN [mg/kg]	Wynik badania [h]
0	37,6
200	32,8
400	28,5
600	26,1
800	24,9
1000	22,8
1200	21,6
1400	20,1
1600	19,9



Rys. 5 Wyniki badań RANCIMAT wpływu 2-EHN na stabilność oksydacyjną dla ON letniego gatunek B + 7 %(V/V) RME

Tabela 5 Wyniki badań PetroOXY wpływu 2-EHN na stabilność oksydacyjną dla ON letniego gatunek B + 7 %(V/V) RME

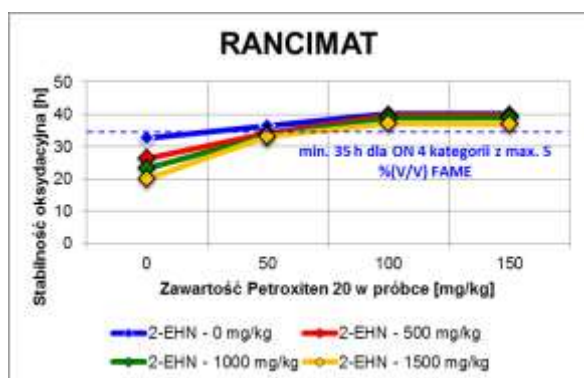
ON letni gatunek B + 7 %(V/V) RME	
Zawartość 2-EHN [mg/kg]	Wynik badania [min]
0	83
200	76
400	71
600	63
800	59
1000	56
1200	47
1400	45
1600	42



Rys. 6. Wyniki badań PetroOXY wpływu 2-EHN na stabilność oksydacyjną dla ON letniego gatunek B + 7 %(V/V) RME

Tabela 6. Wyniki badań RANCIMAT wpływu 2-EHN na stabilność oksydacyjną dla ON letniego gatunek B + 7 % (V/V) RME uszlachetnionego inhibitorem utleniania Petroxiten® 20.

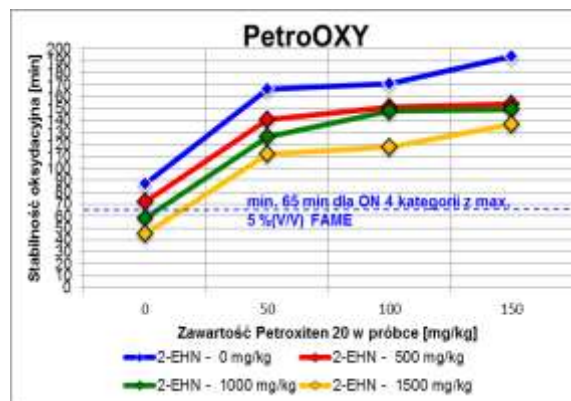
ON letni gatunek B + 7 % (V/V) RME [h]				
Zawartość 2-EHN [mg/kg]	Zawartość Petroxiten® 20 [mg/kg]			
	0	50	100	150
0	32,74	36,46	40,32	40,28
500	26,29	34,02	39,58	39,69
1000	23,34	33,31	39,02	39,04
1500	20,05	33,20	37,20	37,01



Rys 7. Wyniki badań RANCIMAT wpływu 2-EHN na stabilność oksydacyjną dla ON letniego gatunek B + 7 % (V/V) RME uszlachetnionego inhibitorem utleniania Petroxiten® 20.

Tabela 7. Wyniki badań PetroOXY wpływu 2-EHN na stabilność oksydacyjną dla ON letniego gatunek B + 7 % (V/V) RME uszlachetnionego inhibitorem utleniania Petroxiten® 20.

ON letni gatunek B + 7 % (V/V) RME [min]				
Zawartość 2-EHN [mg/kg]	Zawartość Petroxiten® 20 [mg/kg]			
	0	50	100	150
0	87	166	171	194
500	72	141	151	154
1000	58	126	148	149
1500	45	112	118	137



Rys 8. Wyniki badań PetroOXY wpływu 2-EHN na stabilność oksydacyjną dla ON letniego gatunek B + 7 % (V/V) RME uszlachetnionego inhibitorem utleniania Petroxiten® 20.

## 6. Badania skłonności bazowych olejów napędowych z udziałem 7 % (V/V) FAME w zakresie zakoksovania wtryskiwaczy czopikowych [10]

Poprawa właściwości zapłonowych oleju napędowego azotanem 2-etyloheksylu wpływa niekorzystnie na stabilność oksydacyjną i termooksydacyjną oleju napędowego co objawia się tworzeniem prekursorów osadów i skłonnością do zanieczyszczenia rozpylaczy czopikowych. Badania skłonności olejów napędowych do zakoksovowania wtryskiwaczy czopikowych przeprowadzono w prezentowanej pracy według procedury CEC F-23-01 "Procedure for Diesel Engine Injector Nozzle Coking Test" (PSA XUD9 A/L).

Stanowisko silnikowe do badań testowych przedstawione na rysunku 9 oparte jest o wolnossący silnik czterosuwowy Peugeot XUD 9 o zapłonie samoczynnym z pośrednim wtryskiem produkowanym przez Peugeot Citroen (Peugeot Society Anonyme - PSA) z przeznaczeniem do zastosowania w samochodach osobowych.



Rys 9. Stanowisko silnikowe Peugeot PSA XUD9 A/L

Silnik PSA XUD9 A/L stosowany w badaniach testowych według procedury CEC F-23-01 jest silnikiem:

- czterocylindrowym;
- z dwoma zaworami na cylinder;
- o pojemności 1905 cm<sup>3</sup>;
- o mocy znamionowej 47kW przy 4600 obrotów na minutę;
- o maksymalnym momencie obrotowym 118 Nm przy 2000 obrotów na minutę;
- z wtryskiem pośrednim wyposażonym w komorę wirową Ricardo;
- z wtryskiwaczami czopikowymi;
- wyposażonym w wirową pompę paliwową Lucasa Roto Diesel DCP R8443B910A;
- ciśnienie otwarcia rozpylacza 115 ± 5 Pa.

Test symuluje warunki jazdy po mieście i trwa 10 godzin i 3 minuty. Badania silnikowe prowadzone są przy różnych obrotach i obciążeniach silnika i obejmują 134 powtarzające się okresowo cykle składające się z czterech faz o następujących parametrach:

- faza pierwsza (1200 ± 30 obrotów na minutę przy obciążeniu silnika 10 Nm ± 2 Nm w czasie 30 sekund);
- faza druga (3000 ± 30 obrotów na minutę przy obciążeniu silnika 50 Nm ± 2 Nm w czasie 60 sekund);
- faza trzecia (1300 ± 30 obrotów na minutę przy obciążeniu silnika 35 Nm ± 2 Nm w czasie 60 sekund);
- faza czwarta (1850 ± 30 obrotów na minutę przy obciążeniu silnika 50 Nm ± 2 Nm w czasie 120 sekund);

Stopień zakoksovania wtryskiwaczy czopikowych po 10-cio godzinnym badaniu silnikowym wyrażony jest jako wskaźnik zmniejszenia drożności rozpylaczy w procentach. Pomiar polega na zmierzeniu spadku przepływu powietrza przez rozpylacz przy wzniosie iglicy wtryskiwacza 0,1 mm i jest mierzony według normy ISO 4010 "Diesel engines. Calibrating nozzle, delay pintle type". Wyniki spadku powietrza w procentach podawane są jako średnia dla wszystkich czterech wtryskiwaczy czopikowych. Według wymagań Światowej Karty Paliw (WWFC 2013) czystość wtryskiwaczy wyrażona w procentach spadku przepływu powietrza dla olejów napędowych kategorii 4 i 5 została ustalona na poziomie 85.

Parametr ten obliczany jest jako procentowa różnica spadku przepływu powietrza przez rozpylacz co oznacza, iż wyższe wartości powyżej 85 należy interpretować jako paliwo nie spełniające wymagań czystości wtryskiwaczy. Na rysunku 10 przedstawiono fotografie wtryskiwaczy czopikowych spełniające i niespełniające wymagania kryterium czystości (drożności) wtryskiwaczy.



a)



b)

Rys 10. Rozpylacze czopikowe po badaniu silnikowym wg procedury CEC F-23-01

a) rozpylacz czopikowy nie spełniający wymagań WWFC 2013)

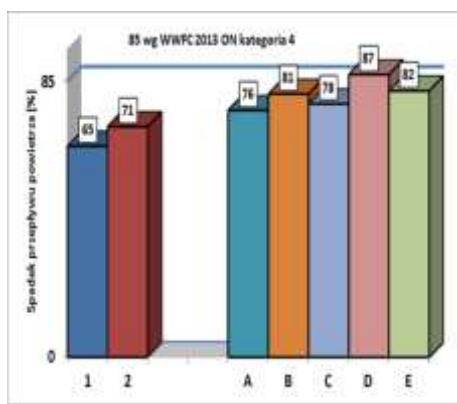
b) rozpylacz czopikowy spełniający wymagania WWFC 2013)

Wyniki badań skłonności do koksovania wtryskiwaczy czopikowych według procedury CEC F-23-01 olejów napędowych oraz uszlachetnionych 1000 mg/kg 2-EHN i dodatkiem przeciwutleniającym Petroxiten® 20 przedstawiono w tabeli 8 i na rysunku 11.



Tabela 8 Wyniki badania paliw w teście silnikowym wg procedury CEC F-23-01

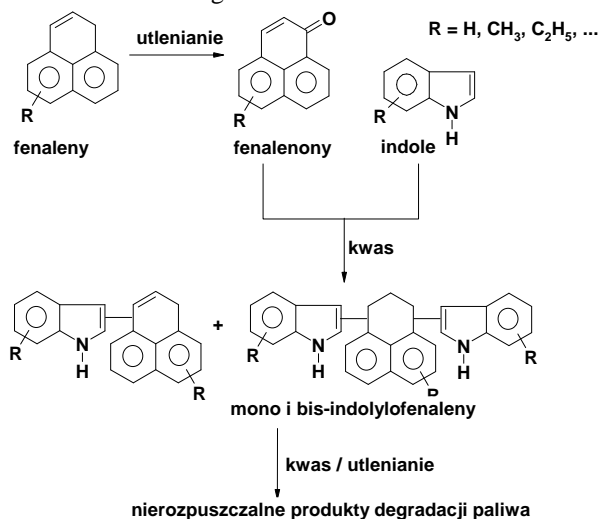
Rodzaj paliwa		Wynik badania w % spadku przepływu powietrza przez wtryskiwacz po badaniu silnikowym wg ISO 4010
1	Bazowy olej napędowy 2 klasa arktyczna	65
2	Bazowy olej napędowy 2 klasa arktyczna +1000 mg/kg 2-EHN	71
A	Bazowy olej napędowy letni gatunek B	76
B	Bazowy olej napędowy letni gatunek B + 1000 mg/kg 2-EHN	81
C	Bazowy olej napędowy letni gatunek B + 7 % (V/V) RME	78
D	Bazowy olej napędowy letni gatunek B + 7 % (V/V) RME + 1000 mg/kg 2-EHN	87
E	Bazowy olej napędowy letni gatunek B + 7 % (V/V) RME + 1000 mg/kg 2-EHN + 150 mg/kg Petroxiten® 20	82



Rys 11. Wyniki badania paliw w teście silnikowym wg procedury CEC F-23-01

Zwiększony spadek przepływu powietrza przez wtryskiwacz po badaniu silnikowym wskazuje na skłonność badanych olejów napędowych do kokosowania rozpylaczy czopikowych spowodowanych niestabilnością paliwa polegającą na konwersji prekursorów osadów do produktów o wyższej masie cząsteczkowej z ograniczoną rozpuszczalnością w paliwie, które zawiera śladowe ilości związków azotu, siarki, kwasów organicznych i reaktywnych związków nienasyconych. Prekursory osadów ulegają reakcji utleniania katalizowanej przez rozpuszczone w paliwie śladowe ilości metali takich jak miedź, ołów, cynk do wysokocząsteczkowych

związków nierozpuszczalnych w paliwie. Jednym z dobrze poznanych mechanizmów powstawania substancji nierozpuszczalnych w oleju napędowym jest katalizowana kwasowo reakcja utleniania fenaenów (benzonaftalenów) i indoli (benzopiroli) do nierozpuszczalnych mono i bis-indolylofenaenów według sekwencji reakcji przedstawionych na rysunku 12 [12, 13] Wymagany do katalizowanej kwasowo reakcji kwas powstaje poprzez utlenianie obecnych w paliwie merkaptanów do mocnego kwasu sulfonowego.



Rys 12. Sekwencja reakcji prowadzących do utworzenia związków nierozpuszczalnych w oleju napędowym [12, 13]

Mieszanie (blendowanie) oleju napędowego pochodzenia naftowego z FAME pogarsza stabilność paliwa mimo, że jakość obu komponentów może spełniać specyfikacje producentów. Staje się tak dlatego, że do prekursorów osadów w paliwie pochodzenia naftowego dochodzą prekursorzy osadów z FAME. Innym przykładem niekorzystnie wpływającym na stabilność paliwa jest azotan 2-etyloheksylu (2-EHN). Dodanie do paliwa 2-EHN lub zmieszanie paliw w którym, znajduje się 2-EHN zwiększa niestabilność termiczną i oksydacyjną paliw, ponieważ rozkład 2-EHN, generuje wolne rodniki i przyspiesza reakcję utleniania prekursorów osadów.

## 7. Podsumowanie

Problem czystości rozpylaczy jest szczególnie ważny w elementach aparatury wtryskowej HPCRS (High Pressure Common Rail System). Wysokociśnieniowe układy wtrysku paliwa podlegają wysokim ciśnieniom cieplnym i mechanicznym. Wysokie ciśnienie panujące wewnątrz wtryskiwacza wynoszące 250 MPa i wysoka temperatura rozpylacza wynosząca 300°C dla wtryskiwaczy ze wzmocnieniem hydraulicznym umieszczonych w komorze cylindra, małe średnice otworków dyszy

rozpylającej paliwo powodują powstawanie węglowych osadów (koks i nagaru) tworzących się na końcówkach u wylotu dyszy rozpylaczy. Należy podkreślić, że jakość dostępnych na rynku olejów napędowych oraz warunki eksploatacji silnika mają duży wpływ na tendencję do koksowania rozpylaczy. Koksowanie powierzchni na styku końcówka iglicy - gniazdo rozpylacza i otworów dyszy zmniejsza lub blokuje przepływ paliwa przez wtryskiwacz, zmienia jakość rozpylania i makrostrukturę rozpylonej strugi. Ponadto zanieczyszczenie końcówki wtryskiwacza zmniejsza odległość dyfuzyjnego płomienia do wtryskiwacza powodując wymianę ciepła między powstającymi w rozpylaczu osadami i nagarami a nie ze strugą rozpylanego paliwa tworząc bogatą mieszkankę paliwowo - powietrzną, co powoduje spowolnienie procesu spalania i wzrost emisji cząstek stałych. Niektóre właściwości paliwa takie jak wysoka lepkość, niska lotność, zawartość olefin, związków aromatycznych, zawartość biokomponentów (FAME) ułatwiają tworzenie się na końcówce wtryskiwacza nagarów i koksów. Istotny wpływ na koksowanie końcówek wtryskiwaczy i tworzenie wewnętrznych osadów we wtryskiwaczach tzw. "Internal Diesel Injector Deposit" (IDID) ma zawartość śladowych zanieczyszczeń paliwa metalami takimi jak Na, Zn, Cu, Ca, Pb. Mechanizm wytwarzania IDID różni się od mechanizmu zanieczyszczenia końcówek wtryskiwaczy, ponieważ nie ma możliwości stykania się paliwa z gazami spalinowymi i olej napędowy nie jest narażony na tak wysokie temperatury. Tworzenie wewnętrznych osadów we wtryskiwaczach jest złożonym procesem zależnym od wielu

czynników a powstające IDID mają różną morfologię zależną od przebiegu potencjalnych reakcji chemicznych zachodzących pomiędzy kwasami karboksylowymi, kwasami alkenylobursztynowymi jako inhibitorami korozji, dodatkami smarowniczymi, związkami sodu, termicznie nieodpornymi poliizobutylenobursztynoimidami i azotanami alkoholi jako dodatkami poprawiającymi właściwości zapłonowe oleju napędowego. Duży wpływ na skłonność olejów napędowych do koksowania rozpylaczy otworowych i tworzenie IDID ma udział procentowy FAME w oleju napędowym. Aby zapewnić czystość i sprawność działania układów wtryskowych HPCRS, olej napędowy powinien spełniać nie tylko minimalne wymogi dotyczące jakości według normy PN-EN 590:2013-12 lecz również wytyczne producentów układów wtryskowych przedstawione w postaci deklaracji wspólnego stanowiska z 2012 roku odnośnie wymagań jakościowych oleju napędowego oraz wytyczne Światowej Karty Paliw dla oleju napędowego kategorii 4, wydanie piąte z września 2013 roku [1, 14]. Skłonność paliw zawierających w swoim składzie estry metylowe kwasów tłuszczowych do tworzenia osadów i ich odkładanie się na powierzchni zewnętrznej i wewnętrznej wtryskiwaczy pracujących w wysokich temperaturach, wymusiła na producentach paliw konieczność stosowania dodatków detergentowo - dyspergujących. Dodatkami detergentowo - dyspergującymi utrzymującymi w należytej czystości rozpylacze paliwa oraz usuwającymi z ich powierzchni powstałe osady są poliizobutylenobursztynoimidy.

## Bibliography/Literatura

- [1.] Worldwide Fuel Charter, Fifth Edition, September 2013
- [2.] Ladommatos N., Parsi M., *et al.* "The effect of fuel cetane improver on diesel pollutant emissions" FUEL 75: (1), 8 – 14, 1996
- [3.] Yuanwang D., Meilin Z., *et al.* "An analysis for effect of cetane number on exhaust emissions from engine with the neural network", Fuel 81: 15, 1963–1970, 2002
- [4.] Heywood J.B. "Internal combustion Engine Fundamentals", McGrill - Hill, New York, 1988
- [5.] K. Owen, T. Coley, *et al.* "Automotive Fuels Reference Book", SAE 2<sup>nd</sup> edition, 1990
- [6.] Yu, T., Uyehara, O., *et al.* "Physical and Chemical Ignition Delay in an Operating Diesel Engine Using the Hot-Motored Technique," SAE Paper 560061, 1956
- [7.] Chiang, C., Myers, P., *et al.* "Physical and Chemical Ignition Delay in an operating diesel engine using the hot-motored technique - part II," SAE Paper 600057, 1960
- [8.] Marian Zabłocki "Wtrysk i spalanie paliwa w silnikach wysokoprężnych" Warszawa, WKŁ, 1976
- [9.] T. Faravelli, P. Gaffuri, *et al.* "Detailed thermokinetic modelling of alkane autoignition as a tool for optimization of performance of internal combustion engines", Fuel 77:3, 147-155, 1998
- [10.] Stanik W. „Badania poliizobutylenobursztynoimidów w zakresie oceny użytkowej dodatków detergentowo – dyspergujących do paliw silnikowych – Praca Doktorska 2014”
- [11.] McCormick R., Ratcliff M., *et al.* "Several factors affecting the stability of biodiesel in standard accelerated tests" Fuel Processing Technology 88: 651-657, 2007
- [12.] Pedley J., Hiley W., *et al.* "Storage stability of petroleum-derived diesel fuel: 3. Identification of compounds involved in sediment formation" Fuel 67: 1124 - 1130, 1988
- [13.] Pedley J., Hiley W., *et al.* "Storage stability of petroleum-derived diesel fuel: 4. Syn-

---

thesis of sediment precursor compounds and simulation of sediment formation using model systems" Fuel 68: 27-31, 1989

[14.] Fuel Requirements for Diesel Injection System – Diesel Fuel Injection Equipment

Mr Mazanek Aleksander, DSc., DEng.  
Oil and Gas Institute- Kraków.

*Dr inż. Aleksander Mazanek – Instytut Nafty i Gazu- Państwowy Instytut Badawczy Kraków.*



Mr Jakóbiec Janusz, DSc., DEng. –  
Professor, Faculty of Energy and Fuels, AGH University of Science and Technology at Kraków.

*Prof. zw. dr hab. inż. Janusz Jakóbiec – AGH- Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, Wydział Energetyki i Paliw.*



Manufactures – Common Position Statement 2012.

Mr Winicjusz Stanik, DSc., Oil and Gas Institute- Kraków.

*Dr Winicjusz Stanik, – Instytut Nafty i Gazu- Państwowy Instytut Badawczy Kraków.*

