

**Badania poliizobutylenobursztynoimidów
w zakresie oceny użytkowej dodatków detergentowo-
dyspergujących do paliw silnikowych**

*Investigation into the performance characteristics
polyisobutenyl succinimides as detergent-dispersant
additive to motor fuel*

Winicjusz Stanik

**Badania poliizobutylenobursztynoimidów
w zakresie oceny użytkowej dodatków
detergentowo-dyspergujących do paliw silnikowych**

*Investigation into the performance characteristics
polyisobutenyl succinimides as detergent-
dispersant additive to motor fuel*

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

2015

Redakcja naukowa:

Maria Ciechanowska
Wiesława Urzędowska
Jacek Jaworski
Jan Lubaś
Piotr Such

DOI: 10.18668/PN2015.206

Wydawca:

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25A
31-503 Kraków

Recenzent:

prof. dr hab. inż. Janusz Jakóbiec

Redaktor wydania: Agnieszka J. Kozak

Korekta językowa: Izabela Sulińska

Skład i łamanie, DTP, projekt okładki: Paweł Noszkiewicz

Druk i oprawa:

Drukarnia K&K reklama i poligrafia
ul. Ostatnia 22
31-444 Kraków

Nakład: 70 egz.

Copyright © 2015 INiG – PIB Kraków, ul. Lubicz 25A, Poland

ISSN 2353-2718

Wszelkie prawa zastrzeżone. Żadna część niniejszej publikacji nie może być, bez uprzedniej pisemnej zgody wydawcy, gromadzona w systemach zbierania informacji, transmitowana lub reprodukowana, włączając w to fotokopie, fotografie, zapis magnetyczny lub inny.

Prenumeratę i wysyłkę prac naukowo-badawczych oraz materiałów informacyjnych prowadzi redakcja.

Spis treści

Spis rysunków i tabel	8
Wykaz skrótów	16
Streszczenie	20
Summary	22
1. Wstęp	23
2. Przegląd literaturowy	29
2.1 Ekologiczne aspekty pracy silników o zapłonie samoczynnym	29
2.1.1 Przegląd europejskiej legislacji dotyczącej emisji spalin z pojazdów samochodowych.....	29
2.1.2 Wartości graniczne emisji z pojazdów lekkich w Unii Europejskiej, lata 1993–2015.....	32
2.1.3 Wartości graniczne emisji dla samochodów ciężarowych w Unii Europejskiej, lata 1992–2014.....	37
2.1.4 Proekologiczny rozwój technologii silników o zapłonie samoczynnym.....	40
2.1.5 Wtrysk, tworzenie mieszanki paliwowo-powietrznej oraz przebieg procesu spalania w silniku z zapłonem samoczynnym.....	45
2.1.6 Wpływ właściwości fizykochemicznych oleju napędowego na proces tworzenia mieszanki paliwowo-powietrznej i spalania.....	64
2.1.7 Wpływ jakości i stabilności oleju napędowego na skłonność do zanieczyszczania wtryskiwaczy.....	82
2.1.8 Poliizobutylenobursztynoimidy jako dodatki detergentowo-dyspergujące do paliw.....	100

3. Część doświadczalna	113
3.1 Uzasadnienie podjęcia tematu badań.....	113
3.2 Przedmiot badań.....	117
3.3 Cel pracy.....	117
3.4 Tezy pracy.....	118
3.5 Zakres pracy.....	119
3.6 Metodyka badań.....	120
3.7 Charakterystyka olejów napędowych i estrów metylowych kwasów tłuszczowych stosowanych w badaniach.....	126
3.8 Właściwości zapłonowe oleju napędowego oraz wpływ dodatku cetanowego na właściwości użytkowe i czystość wtryskiwaczy.....	133
3.9 Właściwości smarne oleju napędowego oraz wpływ dodatków smarnościowych na czystość wtryskiwaczy czopikowych.....	157
3.10 Badania wpływu poliizobutylenobursztynimidów na czystość wtryskiwaczy czopikowych.....	165
3.11 Interakcja modyfikowanych poliizobutylenobursztynimidów w wielofunkcyjnym pakiecie detergentowo-dyspergującym.....	175
3.12 Badania poliizobutylenobursztynimidów w zakresie oceny użytkowej dodatków detergentowo-dyspergujących do olejów napędowych.....	181
4. Podsumowanie i wnioski	196
Wnioski	202
Literatura	204

Spis rysunków i tabel

rysunki

Rys. 1. Przebieg ograniczania emisji gazów cieplarnianych w UE o 80% w odniesieniu do roku 1990.....	17
Rys. 2. Światowe zapotrzebowanie na energię.....	18
Rys. 3. Limity emisji NO _x i PM w USA, Japonii i Europie w latach 1990–2013.....	22
Rys. 4. Wartości graniczne emisji spalin z pojazdów lekkich, terenowych i drogowych.....	33
Rys. 5. Rozwój technologii kolejnych generacji lekko obciążonych silników o zapłonie samoczynnym spełniających normy emisji Euro 4, Euro 5 i Euro 6 (lata 2005–2013).....	35
Rys. 6. Rozwój technologii kolejnych generacji wysoko obciążonych silników o zapłonie samoczynnym spełniających normy emisji Euro IV, Euro V i Euro VI (lata 2006–2013).....	36
Rys. 7. Tendencje rozwojowe lekko obciążonych silników o zapłonie samoczynnym (lata 2005–2030).....	38
Rys. 8. Tendencje rozwojowe wysoko obciążonych silników o zapłonie samoczynnym (lata 2005–2030).....	39
Rys. 9. Komory spalania silników o zapłonie samoczynnym.....	40
Rys. 10. Widok ogólny rozpylacza czopikowego.....	41
Rys. 11. Układ wtryskowy <i>Common Rail</i>	43
Rys. 12. Schemat ideowy wtryskiwacza elektrohydraulicznego <i>Common Rail</i>	44
Rys. 13. Makrostruktura rozpylonej strugi paliwa.....	47
Rys. 14. Schemat procesu spalania oleju napędowego na podstawie [82].....	49
Rys. 15. Przebieg procesu spalania wtrysniętej strugi oleju napędowego w silniku o zapłonie samoczynnym z zaznaczeniem faz spalania odpowiedzialnych za kontrolę emisji NO _x i PM.....	50
Rys. 16. Diagram Φ –T przebiegu procesu spalania w silniku o zapłonie samoczynnym.....	51
Rys. 17. Schematyczny przebieg wtrysku paliwa na podstawie pomiarów z użyciem techniki laserowej [90].....	53

Rys. 18. Konceptyjny model procesu spalania strugi paliwa w silniku o zapłonie samoczynnym z bezpośrednim wtryskiem według Deca i Flyna	54
Rys. 19. Fotografie rozwoju płomienia w konwencjonalnym silniku o zapłonie samoczynnym z bezpośrednim wtryskiem [103]	55
Rys. 20. Skład strukturalno-grupowy oleju napędowego o zakresie temperatury wrzenia od 150°C do 370°C według [108]	57
Rys. 21., cz. I. Szczegółowa analiza węglowodorów trzech handlowych olejów napędowych w funkcji struktury cząsteczki [110]	58
Rys. 21., cz. II. Szczegółowa analiza węglowodorów trzech handlowych olejów napędowych w funkcji struktury cząsteczki [110]	59
Rys. 22. Schemat rafinerii o wskaźniku zaawansowania technologicznego Nelsona 12 [112]	60
Rys. 23. Alternatywne drogi produkcji z biomasy odnawialnych paliw i ich końcowe produkty	66
Rys. 24. Ukształtowanie strugi paliwa dla sześciotworowego wtryskiwacza	75
Rys. 25. Widok ogólny końcówek wtryskiwaczy po badaniach silnikowych dla paliw referencyjnych [138]	77
Rys. 26. Zanieczyszczone końcówki wtryskiwaczy	79
Rys. 27. Ewentualne źródła zanieczyszczeń oleju napędowego [146]	81
Rys. 28. Micele utworzone przez DDSA i sól sodową DDSA [156]	83
Rys. 29. Mechanizm tworzenia osadu IDID zawierającego „mydła sodowe” [155]	84
Rys. 30. Osad w postaci soli sodowych kwasów karboksylowych osadzony na końcówce igły rozpylacza [156]	85
Rys. 31. Wpływ temperatury paliwa na wydzielanie osadów IDID zawierających oleinian sodu [159]	86
Rys. 32. Zmiana zolu w żel po ogrzewaniu [159]	87
Rys. 33. Schemat stanowiska do badań IDID [152]	88
Rys. 34. Wpływ temperatury na tworzenie się osadów karboksylanów sodu [155]	89
Rys. 35. Organiczny osad amidowy wyprodukowany w warunkach laboratoryjnych w reakcji wodorotlenku sodu i PIBSI [155]	90
Rys. 36. Porównanie twardych polimerycznych laków wytworzonych w czasie badań silnikowych [153]	90
Rys. 37. Wpływ dodatku cetanowego 2-EHN na IDID w funkcji temperatury [152]	91
Rys. 38. Schemat przebiegu potencjalnych procesów chemicznych i ich wpływ na tworzenie IDID [152]	92

Rys. 39. Struktury poliizobutylenobursztynimidowe [179] a) mono-PIB-bursztynimid; b) bis-PIB-bursztynimid.....	95
Rys. 40. Struktury oksamidowych pochodnych mono- i bispoliizobutylenobursztynimidów	95
Rys. 41. Schemat reakcji i struktura monoalkenylobursztynimidu sprzężonego z 2,6-di-tertbutylofenolem.....	96
Rys. 42. Struktura polietylenopolipropylenobursztynimidu N-fenylo-fenylenodiaminy.....	97
Rys. 43. Struktura polietylenopolipropylenobursztynimidu otrzymanego przez acylowanie 3-(3,5-ditert-butyl-4-hydroksybenzeno) propyloaminy.....	97
Rys. 44. Struktura polietylenopolipropylenobursztynimidu jako produktu acylowania N,N-dimetyloaminopropyloaminy.....	98
Rys. 45. Struktura N-2-pirydylopolietylenopolipropylenobursztynimidu.....	98
Rys. 46. Schemat wytwarzania i struktury bispoliizobutylenobursztynimidu sprzężonego z nonylofenolem w postaci zasady Mannicha.....	100
Rys. 47. Struktura glikolowanego bispoliizobutylenobursztynimidu sprzężonego z nonylofenolem w postaci zasady Mannicha.....	101
Rys. 48. Struktura bispoliizobutylenobursztynimidu modyfikowanego diestrem butoksylowanego butanolu bezwodnika trimelitowego.....	101
Rys. 49. Struktura bispoliizobutylenobursztynimido-amidu.....	102
Rys. 50. Struktura bispoliizobutylenobursztynimido-diamido-aminowego.....	102
Rys. 51. Struktura bispoliizobutylenobursztynimidu zawierającego w swojej strukturze poliizobutylenobursztynimido-N-fenylo-fenylenodiaminę.....	103
Rys. 52. Struktura bispoliizobutylenobursztynimido-amidu zawierającego w swojej strukturze poliizobutylenobursztynimido-N-fenylo-fenylenodiaminę.....	103
Rys. 53. Wpływ jakości paliwa na powstawanie osadów [152].....	107
Rys. 54. Światowa Karta Paliw i winieta wytycznych producentów układów wtryskowych.....	108
Rys. 55. Profesjonalny aparat Rancimat do oznaczania stabilności oksydacyjnej.....	113
Rys. 56. Stanowisko silnikowe do oznaczania liczby cetanowej.....	114
Rys. 57. Automatyczny aparat do oznaczania smarności oleju napędowego.....	114
Rys. 58. Wpływ właściwości fizykochemicznych oleju napędowego na proces tworzenia mieszanki paliwowo-powietrznej i przebieg procesu samozapłonu w silniku o zapłonie samoczynnym według [198, 199].....	126
Rys. 59. Przebieg zmiany ciśnienia w funkcji czasu dla opóźnienia chemicznego samozapłonu.....	127

Rys. 60. Mechanizm przebiegu reakcji chemicznych zmniejszający opóźnienie zapłonu (τ_{chem}) oleju napędowego przy użyciu alkiloazotanu [208].....	131
Rys. 61. Rozkład azotanu 2-etyloheksylowego (2-EHN) do formaldehydu i zapoczątkowanie rozgałęzionej reakcji łańcuchowej [209].....	131
Rys. 62. Reakcja powstawania azotanu 2-etyloheksyłu (2-EHN).....	133
Rys. 63. Ocena właściwości zapłonowych dla bazowego oleju napędowego 2. klasy arktycznej uszlachetnionej 2-EHN.....	134
Rys. 64. Ocena właściwości zapłonowych dla bazowego oleju napędowego letniego (gatunek B) uszlachetnionego 2-EHN.....	134
Rys. 65. Schemat aparatu Rancimat®.....	136
Rys. 66. Graficzne wyznaczenie okresu indukcji w godzinach.....	137
Rys. 67. Profil ciśnienia podczas badania i wyznaczania okresu indukcji.....	138
Rys. 68. Aparat PetroOXY firmy Petrotest.....	139
Rys. 69. Wyniki badań za pomocą aparatu Rancimat wpływu 2-EHN na stabilność oksydacyjną dla bazowego ON letniego (gatunek B) + 7% (V/V) RME.....	140
Rys. 70. Wyniki badań za pomocą aparatu PetroOXY wpływu 2-EHN na stabilność oksydacyjną dla bazowego ON letniego (gatunek B) + 7% (V/V) RME.....	141
Rys. 71. Wyniki badań za pomocą aparatu Rancimat wpływu 2-EHN na stabilność oksydacyjną dla bazowego ON letniego (gatunek B) + 7% (V/V) RME uszlachetnionego inhibitorem utleniania Petroxiten® 20.....	142
Rys. 72. Wyniki badań za pomocą aparatu PetroOXY wpływu 2-EHN na stabilność oksydacyjną dla bazowego ON letniego (gatunek B) + 7% (V/V) RME uszlachetnionego inhibitorem utleniania Petroxiten® 20.....	143
Rys. 73. Stanowisko silnikowe Peugeot PSA XUD9 A/L.....	144
Rys. 74. Rozpylacze czopikowe po badaniu silnikowym według procedury CEC F-23-01.....	146
Rys. 75. Wyniki badania paliw w teście silnikowym według procedury CEC F-23-01.....	147
Rys. 76. Sekwencja reakcji prowadzących do utworzenia związków nierozpuszczalnych w oleju napędowym [217, 218].....	148
Rys. 77. Mechanizm tworzenia filmu przez adsorpcję [220].....	150
Rys. 78. Mechanizm tworzenia filmu przez chemisorpcję [220].....	150
Rys. 79. Korelacja smerności oleju napędowego i trwałości pompy wtryskowej dla olejów napędowych o różnej smerności [223].....	152

Rys. 80. Badanie właściwości smarnościowych w aparacie HFRR.....	152
Rys. 81. Średnia średnica śladu 1,4 μm [223].....	153
Rys. 82. Schemat aparatu HFRR i warunki badania.....	154
Rys. 83. Wyniki badania paliw w teście silnikowym według procedury CEC F-23-01 uszlachetnionych dodatkiem smarnościowym Energozol® 52.....	156
Rys. 84. Mechanizm oligomeryzacji izobutyleno wobec trifluorku boru.....	157
Rys. 85. Zależność reaktywności poliizobutyleno z bezwodnikiem maleinowym od struktury nienasycenia grup końcowych.....	158
Rys. 86. Mechanizm reakcji enowej Aldera pomiędzy poliizobutylenem i bezwodnikiem maleinowym [232].....	159
Rys. 87. Mechanizm tworzenia trzeciej struktury monopodstawionego bezwodnika poliizobutylenobursztynowego (PIBSA) [232].....	159
Rys. 88. Mechanizm reakcji Dielsa–Aldera maleinowania niskoreaktywnego poliizobutyleno w procesie chlorowania [233].....	161
Rys. 89. Reakcje syntezy i struktury poliizobutylenobursztynimidów.....	163
Rys. 90. Wpływ użytego poliizobutylenobursztynimidu (PIBSI) na czystość wtryskiwaczy czopikowych według CEC F-23-01 w bazowym oleju napędowym arktycznym.....	165
Rys. 91. Wpływ użytego poliizobutylenobursztynimidu (PIBSI) na czystość wtryskiwaczy czopikowych według CEC F-23-01 w bazowym oleju napędowym letnim (gatunek B) zawierającym 7% (V/V) RME.....	167
Rys. 92. Cztery podstawowe procesy równowagi termodynamicznej cząsteczek surfaktantu w węglowodorach [257].....	170
Rys. 93. Składniki wielofunkcyjnego pakietu detergentowo-dyspergującego do oleju napędowego oraz możliwe interakcje.....	171
Rys. 94. Stanowisko silnikowe PSA DW-10.....	175
Rys. 95. Względne średnice dysz rozpylających różnych wtryskiwaczy [257].....	176
Rys. 96. Profil obciążeniowo-obrotowy przebiegu 1 cyklu badawczego na silniku PSA DW-10.....	178
Rys. 97. Raport z badań silnikowych według procedury CEC F-98-08 PSA DW-10 <i>dirt-up/clean-up</i>	180
Rys. 98. Spadek i odzyskanie mocy silnika w cyklu badań zanieczyszczających i cyklu badań oczyszczających.....	181
Rys. 99. Strata i odzyskanie mocy silnika wyrażone w procentach po cyklu badań zanieczyszczających i oczyszczających.....	181

Rys. 100. Infekcja mikrobiologiczna oleju napędowego i zanieczyszczony filtr paliwa.....	183
Rys. 101. Mechanizm działania dodatków detergentowo-dyspergujących.....	190

tabele

Tabela 1. Wartości graniczne emisji dla samochodów osobowych w Unii Europejskiej.....	25
Tabela 2. Okresy trwałości urządzeń kontrolujących emisję.....	28
Tabela 3. Wartości graniczne emisji norm Euro dla silników o zapłonie samoczynnym.....	31
Tabela 4. Dopuszczalne wartości emisji z silników o zapłonie samoczynnym i gazowych (test ETC).....	32
Tabela 5. Olej napędowy – kategoria 4. Wymagania Światowej Karty Paliw, edycja V, wrzesień 2013 r.....	62
Tabela 6. Olej napędowy – kategoria 5. Wymagania Światowej Karty Paliw, edycja V, wrzesień 2013 r.....	67
Tabela 7. Wymagania i metody badań parafinowych olejów napędowych [117].....	72
Tabela 8. Potencjalne źródła sodu i kwasów karboksylowych [155].....	82
Tabela 9. Warunki badania oleju napędowego zawierającego 300 mg/kg oleinianu sodu na stanowisku testowym [152].....	87
Tabela 10. Zastosowane metody badań.....	115
Tabela 11. Wymagania dla oleju napędowego 2 klasy arktycznej według PN-EN 590:2013-12 oraz właściwości fizykochemiczne arktycznego bazowego oleju napędowego.....	119
Tabela 12. Wymagania normy według PN-EN 590:2013-12 dla oleju napędowego oraz właściwości fizykochemiczne letniego bazowego oleju napędowego (gatunek B).....	120
Tabela 13. Wymagania jakościowe według normy PN-EN 14214+A1:2014-04 oraz właściwości fizykochemiczne RME.....	122
Tabela 14. Wymagania jakościowe według normy PN-EN 590:2013-12 dla oleju napędowego oraz właściwości fizykochemiczne bazowego oleju napędowego letniego w gatunku B.....	124
Tabela 15. Właściwości fizykochemiczne dodatku Nitroacet* 50.....	133
Tabela 16. Wyniki badań za pomocą aparatu Rancimat wpływu 2-EHN na stabilność oksydacyjną dla bazowego ON letniego (gatunek B) + 7% (V/V) RME.....	139

Tabela 17. Wyniki badań za pomocą aparatu PetroOXY wpływu 2-EHN na stabilność oksydacyjną dla bazowego ON letniego (gatunek B) + 7% (V/V) RME.....	141
Tabela 18. Wyniki badań za pomocą aparatu Rancimat wpływu 2-EHN na stabilność oksydacyjną dla bazowego ON letniego (gatunek B) + 7% (V/V) RME uszlachetnionego inhibitorem utleniania Petroxiten® 20.....	142
Tabela 19. Wyniki badań za pomocą aparatu PetroOXY wpływu 2-EHN na stabilność oksydacyjną dla bazowego ON letniego (gatunek B) + 7% (V/V) RME uszlachetnionego inhibitorem utleniania Petroxiten® 20.....	143
Tabela 20. Wyniki badania paliw w teście silnikowym wg procedury CEC F-23-01.....	147
Tabela 21. Funkcje grupy w dodatkach smarnościowych.....	151
Tabela 22. Wyniki badań smarności olejów napędowych według PN-EN ISO 12156-1:2008.....	155
Tabela 23. Wyniki badań smarności bazowych olejów napędowych według PN-EN ISO 12156-1:2008 z dodatkiem smarnościowym Energozol® 52.....	155
Tabela 24. Wyniki badania paliw bazowych w teście silnikowym według procedury CEC F-23-01 uszlachetnionych dodatkiem smarnościowym Energozol® 52.....	156
Tabela 25. Właściwości bezwodnika poliizobutylenobursztynowego (PIBSA 1050) użytego do syntezy PIBSI.....	164
Tabela 26. Wpływ użytego poliizobutylenobursztynoidu (PIBSI) na czystość wtryskiwaczy czopikowych według CEC F-23-01 w bazowym oleju napędowym arktycznym.....	164
Tabela 27. Wpływ użytego modyfikowanego poliizobutylenobursztynoidu (PIBSI) na czystość wtryskiwaczy czopikowych według CEC F-23-01 w bazowym oleju napędowym letnim (gatunek B) zawierającym 7% (V/V) RME.....	166
Tabela 28. Składniki wielofunkcyjnego pakietu detergentowo-dyspergującego do oleju napędowego.....	169
Tabela 29. Wyniki badań kompatybilności (ocena wizualna) pakietu dodatków Petropak®.....	172
Tabela 30. Wyniki badań kompatybilności (ocena wizualna) pakietu dodatków Energocet®.....	173
Tabela 31. Wyniki badań czystości wtryskiwaczy czopikowych według CEC F-23-01 olejów Premium i Power Diesel z udziałem 500 mg/kg Petropak® i 1200 mg/kg Energocet®.....	174
Tabela 32. Parametry 12-fazowego cyklu badawczego testu na silniku PSA DW-10.....	177
Tabela 33. Właściwości paliwa referencyjnego CEC RF 06-03.....	179
Tabela 34. Wyniki badań kompatybilności pakietów dodatków Petropak® i Energocet® z olejem silnikowym SHPDO SAE 15W/40 według procedury DGMK 531-1.....	182

Tabela 35. Wyniki badań skuteczności działania biocydów w zakresie ochrony mikrobiologicznej w teście prewencyjnym.....	184
Tabela 36. Wyniki badań wielofunkcyjnego pakietu detergentowo-dyspergującego i pakietu detergentowo-cetanowego w olejach napędowych.....	185

Wykaz skrótów

2-EHN	2-ethylhexyl nitrate	Azotan 2-etyloheksylowy
ACEA	Association des Constructeurs Européens d'Automobiles	Europejskie Stowarzyszenie Producentów Samochodów
ASA	Alkenyl Succinic Anhydride	Bezwodnik alkenylobursztynowy
BTL	Biomass to Liquid	Paliwa ciekłe produkowane z biomasy
CAFE	Clean Air for Europe	Czyste Powietrze dla Europy
CAI	Controlled Auto-Ignition	Kontrolowany samozapłon
CEC	Coordinating European Council for the Development of Performance Tests for Transportation Fuels, Lubricants and Other Fluids	Europejska Rada Koordynacyjna ds. Rozwoju Metod Badań Paliw, Środków Smarowych i Innych Płynów Stosowanych w Transporcie
CEN	European Committee for Standardization	Europejski Komitet Normalizacyjny
CFPP	Cold Filter Plugging Point	Temperatura zablokowania zimnego filtra
CR	Common Rail	Zasobnik wysokociśnieniowy
DCA	Deposit Control Additives	Dodatki kontrolujące osady
DDSA	Dodeceny succinic acid	Kwas dodecenylobursztynowy
DETA	Diethylenetriamine	Dietylenotriamina
DGMK	German Society for Petroleum and Coal Science and Technology	Niemieckie Towarzystwo Naftowe oraz Nauki i Technologii Węgla
DI	Direct Injection	Wtrysk bezpośredni
DOC	Diesel Oxidation Catalyst	Katalizator utleniający

DPF	Diesel Particulate Filter	Filtr cząstek stałych
ECE R-29	Economic Commission for Europe Regulation No. 29	Regulamin R-29 Europejskiej Komisji Gospodarczej
EEV	Enhanced Environmentally-friendly Vehicle	Pojazd przyjazny dla środowiska naturalnego
EGAS	Exhaust Gas Aftertreatment System	Układ oczyszczania spalin
EGR	Exhaust Gas Recirculation	Recyrkulacja gazów spalinowych
ELR	European Load Response	Europejskie badanie reakcji obciążenia
EMA	Truck and Engine Manufacturers Association	Stowarzyszenie Producentów Silników do Ciężarówek
ESC	European Stationary Cycle	Europejski cykl stanu stałego
ETC	European Transient Cycle	Europejski cykl stanu zmiennego
FAME	Fatty Acid Methyl Esters	Estry metylowe kwasów tłuszczowych
FD	Functionalization Degree	Stopień funkcjonalizacji
FIE	Fuel Injection Equipment	Systemy wtrysku paliwa
FLoL	Flame Lift-off Length	Długość oderwanego płomienia
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy	Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera
FWC	Four Way Catalyst	Czterozadaniowy katalizator w systemie oczyszczania spalin
GTL	Gas to Liquid	Ciekłe paliwa produkowane z gazu
HCCI	Homogeneous Charge Compression Ignition	Samozapłon sprężonego ładunku homogenicznego
HDSA	Hexadeceny succinic acid	Kwas heksadecenylobursztynowy
HFRR	High Frequency Reciprocating Rig	Aparat o ruchu posuwisto-zwrotnym wysokiej częstotliwości
HLB	Hydrophile-Lipophile Balance	Równowaga hydrofilowo-lipofilowa
HPCRS	High Pressure Common Rail System	Wysokociśnieniowy układ wtrysku paliwa
HPEGR	High Pressure Exhaust Gas Recirculation	Wysokociśnieniowa recyrkulacja spalin
HTC	High Temperature Combustion	Wysokotemperaturowy proces spalania
HVO	Hydrotreated Vegetable Oil	Hydrorafinowany olej roślinny
IDI	Indirect Injection	Wtrysk pośredni

IDID	Internal Diesel Injector Deposits	Wewnętrzne osady we wtryskiwaczach wysokociśnieniowych
IEA	International Energy Agency	Międzynarodowa Agencja Energetyczna
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change	Międzyrządowy Zespół ds. Zmiany Klimatu
JAMA	Japan Automobile Manufacturers Association	Japońskie Stowarzyszenie Producentów Samochodów
LCO	Light Cycle Oil	Lekki olej obiegowy
LEV	Low Emission Vehicle	Pojazd o niskiej emisji spalin
LNT	Lean NOx Trap	Paładka tlenków azotu
LPIB	Low Reactive Polyisobutylene	Niskoreaktywny poliizobutylen
LT	Light Track	Lekki samochód użytkowy
LTC	Low Temperature Combustion	Niskotemperaturowy proces spalania
mb/d	Million of barrels per day	Milion baryłek dziennie
NCI	Nelson's Complexity Index	Wskaźnik kompleksowości Nelsona
NMHC	Non-Methane Hydrocarbons	Węglowodory oprócz metanu
NTC	Negative Temperature Coefficient	Ujemny współczynnik temperatury
OBD	On-Board Diagnostics	System diagnostyki pokładowej
OEM	Original Equipment Manufacturer	Producent oryginalnego wyposażenia
OX	Oxidizability	Utlenialność
PAH	Polynuclear aromatic hydrocarbons	Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne
PC	Passenger Car	Samochód osobowy
PEHA	Pentaethylenehexamine	Pentaetylenoheksamina
PIBBSA	Polyisobutylene bis Succinic Anhydride	Bis-bezwodnik poliizobutylenobursztynowy
PIBSA	Polyisobutylene Succinic Anhydride	Bezwodnik poliizobutylenobursztynowy
PIBSI	Polyisobutylene Succinimide	Poliizobutylenobursztynoimid
PM10 PM2,5	Particulate Matter	Cząstki stałe o wielkości 10 mikronów lub 2,5 mikrona
RME	Rapeseed Methyl Esters	Estry metylowe oleju rzepakowego

SCR	Selective Catalytic Reduction	Selektywna redukcja katalityczna
SHPDO	Super High Performance Diesel Oil	Olej silnikowy do obciążonych silników o zapłonie samoczynnym
SMD	Sauter Mean Diameter	Średnia średnica Sautera
TEPA	Tetraethylenepentamine	Tetraetylenopentamina
TETA	Triethylenetetramine	Trietylenotetramina
ULEV	Ultra-Low Emission Vehicle	Pojazd o ultraniskiej emisji spalin
ULSD	Ultra-Low Sulfur Diesel	Olej napędowy o ultraniskiej zawartości siarki
VGT	Variable Geometry Turbocharger	Turbosprężarka o zmiennej geometrii
VOE	Vegetable Oil Esters	Estry olejów roślinnych
VVA	Variable Valve Actuation	System zamiennych faz rozrządu
WWFC	Worldwide Fuel Charter	Światowa Karta Paliw

Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki badań zaawansowanych technologicznie olejów napędowych Premium i Power Diesel przeznaczonych dla zasilania silników o zapłonie samoczynnym wyposażonych w nowoczesne układy wtrysku paliwa High Pressure Common Rail System (HPCRS) spełniających normy emisji Euro 6/VI zawierających wielofunkcyjne pakiety dodatków Petropak® i Energoacet®.

Wielofunkcyjne pakiety dodatków Petropak® i Energoacet® charakteryzują się wysoką trwałością termodynamiczną oraz odpornością na ścinanie mechaniczne tworzącego się w paliwie przez zastosowane modyfikowane poliizobutylenobursztynoimidy stabilnego układu micelnarnego wykazującego właściwości detergentowo-dyspergujące *keep clean* i *clean-up* potwierdzonego badaniami silnikowymi według procedur CEC F-23-01 i CEC F-98-08.

Utworzony przez modyfikowane poliizobutylenobursztynoimidy stabilny układ micelarny w postaci odwróconych micel w środowisku apolarnym, jakim jest olej napędowy zapobiega tworzeniu się wewnętrznych osadów Internal Diesel Injector Deposits (IDID) poprzez solubilizację i peptyzację nierozpuszczalnych w paliwie prekursorów osadów w wysokociśnieniowych wtryskiwaczach Common Rail.

Badane modyfikowane poliizobutylenobursztynoimidy wykazywały również zdolność do zwilżania powierzchni metalowych w wysokich temperaturach, tworząc film ochronny zapobiegający osadzaniu się wysoce adhezyjnych osadów i laków. Pozwalało to na utrzymanie w czystości dyszy rozpylaczy czopikowych i wielootworowych.

Zastosowane modyfikowane poliizobutylenobursztynoimidy wykazały pełną synergię z pozostałymi dodatkami wielofunkcyjnych pakietów Petropak® i Energoacet® a ich zastosowanie w olejach napędowych Premium i Power Diesel, spełniało wymagania Światowej Karty Paliw – Worldwide Fuel Charter (WWFC 2013) dla olejów napędowych kategorii 4 i 5 oraz wytyczne producentów układów wtryskowych w postaci deklaracji

wspólnego stanowiska „Fuel Requirements for Diesel Fuel Injection Systems, Diesel Fuel Injection Equipment Manufacturers, Common Position Statement – 2012” odnośnie wymagań jakościowych dla olejów napędowych przeznaczonych do zasilania silników o zapłonie samoczynnym.

Summary

The work shows the results of testing of high-tech Premium and Diesel Power diesel fuels containing multifunctional additive packages Petropak® and Energocet® intended to power compression-ignition engines with modern fuel injection systems High Pressure Common Rail System (HPCRS) that meet the emission standards Euro 6/VI.

Multifunctional additive packages Petropak® and Energocet® are characterized by its high thermodynamic stability and resistance to mechanical shear of stable micellar system forming in the fuel by used modified polyisobutylene succinic imides showing of detergent-dispersant *keep clean* and *clean-up* properties confirmed by the engine tests according to the CEC F-23-01 and CEC F-98-08 procedures.

The stable micellar system created by the modified polyisobutylene succinic imides in the form of reverse micelles in apolar environment, which is diesel fuel, prevents the formation of internal formations Internal Diesel Injector Deposits (IDID) by solubilization and peptization of insoluble in the fuel deposit precursors in high-pressure Common Rail injectors.

The tested modified polyisobutylene succinic imides showed also ability to wet metal surfaces at high temperatures to form a protective film to prevent buildup of highly adhesive deposits and lakes. This allowed to keep clean pintle and multiple-hole injector nozzles.

The applied modified polyisobutylene succinic imides showed full synergy with other additives of multifunctional packages Petropak® and Energocet® and their use in diesel fuels Premium and Power Diesel met the requirements of the Worldwide Fuel Charter (WWFC 2013) for diesel fuels category 4 and 5, and guidelines of injection systems manufacturers in the form of the common position declaration “Fuel Requirements for Diesel Fuel Injection Systems, Diesel Fuel Injection Equipment Manufacturers Common Position Statement-2012” in respect of the quality requirements for diesel fuel for compression-ignition engines.

1. Wstęp

Transport przyczynia się w dużym stopniu do zanieczyszczenia powietrza oraz do emisji gazów cieplarnianych, których poziom stale rośnie. W roku 2004 transport drogowy stanowił źródło 22% łącznych emisji CO₂. Oprócz emisji CO₂ transport drogowy wywiera wpływ na środowisko poprzez zanieczyszczenia powietrza SO₂, tlenkami azotu i cząstkami stałymi, jak również poprzez hałas [1].

W Unii Europejskiej (EU-27) w roku 2009 eksploatowanych było 270,8 mln pojazdów samochodowych, z których znaczna część napędzana była silnikiem o zapłonie samoczynnym, zwanym również silnikiem wysokoprężnym [2].

W odpowiedzi na powiększające się od lat 70. XX wieku skażenie powietrza w miastach krajów Unii Europejskiej oraz występowanie tzw. kwaśnych deszczów Komisja Europejska zdecydowała o rozpoczęciu prac nad prawnym ograniczeniem emitowania szkodliwych substancji przez samochody [3].

Aktualnie ponad 75% ludności UE zamieszkuje obszary miejskie. Komunikacja miejska ma bardzo znaczący udział w sektorze transportowym wpływając na poprawę parametrów jakości powietrza (tlenku węgla, węglowodorów, tlenków azotu, zawiesin cząstek stałych, prekursorów ozonu), a zatem na lokalne zanieczyszczenia środowiska, jak również na zmiany klimatu (CO₂). W ostatnich latach podejmowano w tym zakresie różne działania legislacyjne i badawcze, zarówno w samej UE, jak i w ramach współpracy międzynarodowej. Główne ich cele to: zwiększenie wydajności energetycznej, ograniczenie emisji zanieczyszczających środowisko oraz zmniejszenie zależności od ropy naftowej. Dzięki przepisom regulującym wielkość emisji pochodzących z pojazdów, znanym jako normy Euro, w ciągu ostatnich 25 lat emisje zanieczyszczeń, których źródłem jest ruch drogowy, zostały znacząco zredukowane. Ponadto dzięki takim modelom jak CAFE (Clean Air for Europe – Czyste Powietrze dla Europy, 2005 r.) można przewidywać dalsze zmniejszenie o 5% poziomów zanieczyszczenia do roku 2020 [4].

W komunikacie Komisji Europejskiej COM(2001)370 w sprawie ogłoszenia tekstu Białej księgi „Europejska polityka transportowa do roku 2010”. Czas na podjęcie decyzji” zwrócono uwagę na potrzebę wprowadzenia kolejnych środków zwalczania emisji spalin wytwarzanych przez transport samochodowy oraz stwierdzono, że Komisja będzie zachęcać do rozwoju rynku ekologicznie czystych pojazdów [5].

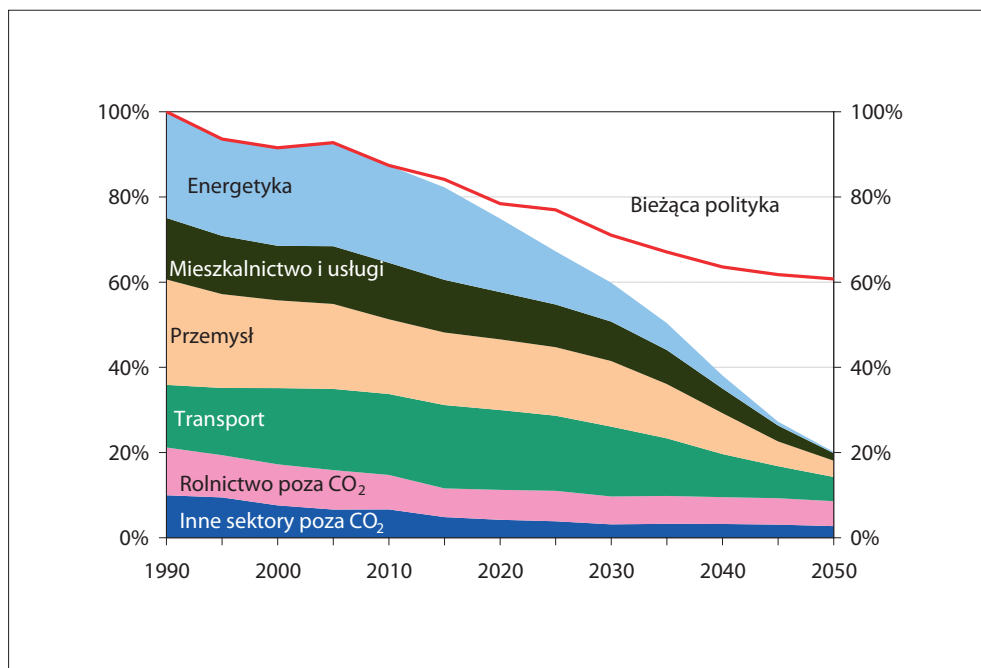
W komunikacie końcowym Komisji dla Rady i Parlamentu Europejskiego COM(2005)658 w sprawie przeglądu strategii zrównoważonego rozwoju, ustanowiono następujące cele operacyjne dla zrównoważonego transportu [6]:

- lepsze zarządzanie popytem na usługi transportowe w celu zmniejszenia negatywnych skutków rozwoju transportu;
- osiągnięcie zrównoważonego poziomu zużycia energii w transporcie, tak jak w innych sektorach, i zmniejszenie emisji gazów cieplarnianych przez sektor transportu w proporcjonalnie większym stopniu niż zużycie energii przez ten sektor gospodarki;
- redukcję emisji zanieczyszczeń pochodzących z sektora transportu do poziomów pozwalających zminimalizować skutki dla zdrowia ludzkiego i środowiska naturalnego;
- zapewnienie, że przeciętna emisja CO₂ z nowej floty samochodów osobowych wynosić będzie 140 g/km do 2008/2009 r. i 120 g/km do 2012 r., jako część podejścia w ramach zintegrowanej polityki;
- wprowadzenie norm emisji Euro V dla samochodów ciężarowych kategorii N1, N2, N3 i wprowadzenie Euro VI dla samochodów o dużej ładowności;
- zapewnienie, że do 2010 r. biopaliwa będą stanowić 5,75% wszystkich paliw;
- redukcję hałasu spowodowanego zarówno przez transport samochodowy, jak i przez środki łagodzące mające zapewnić, że narażenie na hałas będzie mniejsze.

W strategii Europa 2020 dotyczącej inteligentnego, trwałego i sprzyjającego włączeniu społecznemu wzrostu gospodarczego wyznaczono pięć głównych celów określających etapy rozwoju, w oparciu o które UE powinna zajmować się pracami ustawodawczymi do 2020 r. Jeden z istotnych celów dotyczy klimatu i energii. Państwa członkowskie zobowiązały się do 2020 r. ograniczyć emisje gazów cieplarnianych o 20%, zwiększyć udział energii odnawialnej w koszyku energetycznym UE do 20% oraz zrealizować 20% wyznaczonych celów w zakresie efektywności energetycznej [7].

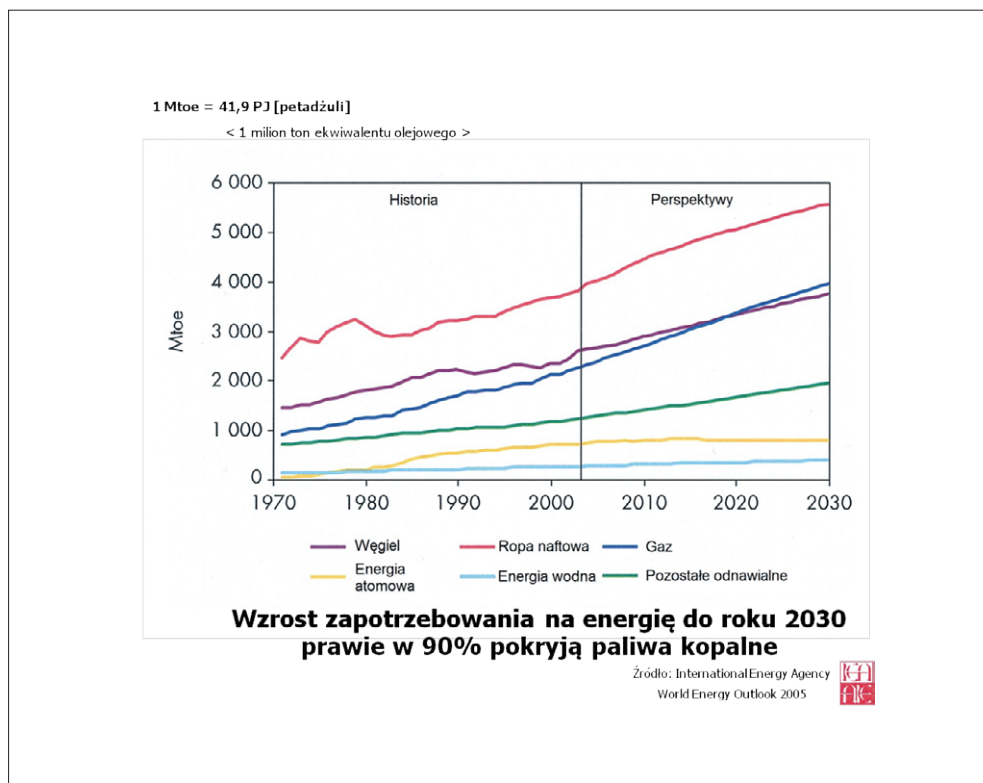
By prognozowany wzrost temperatury na świecie do 2050 r. nie przekroczył 2°C, Rada Europejska przyjęła Plan działania prowadzący do przejścia na konkurencyjną gospodarkę niskoemisyjną do 2050 roku, uznając za główny cel ograniczenie emisji gazów cieplarnianych do 2050 r. o od 80% do 95% w porównaniu z poziomem w 1990 r. Zamierzenie to, sugerowane przez Międzyrządowy Zespół ds. Zmian Klimatu (IPCC – Intergovernmental Panel on Climate Change), jest zgodne ze stanowiskiem zawartym w porozumieniu kopenhaskim i porozumieniu z Cancún [8].

Na rysunku 1 przedstawiono podzieloną na pięcioletnie etapy ścieżkę osiągnięcia 80-proc. redukcji gazów cieplarnianych do 2050 r. Górna prognoza „referencyjna” pokazuje rozwój sytuacji w zakresie emisji gazów cieplarnianych przy założeniu realizacji obecnych strategii. Scenariusz redukcji emisji przedstawia rozwój ogólnej sytuacji w zakresie emisji oraz sytuacji w poszczególnych sektorach i zakłada, że przy wdrożeniu dodatkowych strategii oraz przy uwzględnieniu nowych możliwości technologicznych, które staną się dostępne z czasem, możliwa jest redukcja do 80% gazów cieplarnianych w roku 2050.



Rys. 1. Przebieg ograniczania emisji gazów cieplarnianych w UE o 80% w odniesieniu do roku 1990

W nadchodzących latach ropa naftowa stanie się surowcem coraz bardziej deficytowym. Jej dostępność i poziom cen ma ogromny wpływ na sytuację gospodarczą wielu krajów i regionów świata. Wydarzenia na rynku ropy były i są przyczyną wielu kryzysów naftowych oraz konfliktów (również zbrojnych) na świecie. Według raportu Międzynarodowej Agencji Energetycznej – IEA (rysunek 2), wzrost zapotrzebowania na energię do roku 2030 prawie w 90% pokryją paliwa kopalne, przy czym dominujące zużycie będzie przypadło na ropę naftową [9].



Rys. 2. Światowe zapotrzebowanie na energię

W roku 2010 Międzynarodowa Agencja Energetyczna, uwzględniając wyniki konferencji ONZ w sprawie zmian klimatycznych (grudzień 2009 r.) oraz wzrost popytu na ropę naftową w Chinach i Indiach, ogłosiła nowe perspektywy zapotrzebowania energetycznego

świata do 2035 r. zastępując dotychczasowy Scenariusz Polityk Bieżących (nazywany też Scenariuszem Referencyjnym) nowym dokumentem – Scenariuszem Nowych Polityk [10, 11].

Scenariusz Nowych Polityk zakłada, że:

- cały przyrost popytu na ropę naftową i paliwa naftowe pochodzi z sektora transportowego w gospodarkach wschodzących (Chiny i Indie), które będą motorem światowego wzrostu popytu na produkty naftowe do roku 2035;
- globalny popyt na ropę i paliwa ropopochodne wzrośnie z 87 milionów baryłek dziennie (mb/d) w roku 2010 do 99 mb/d w roku 2035;
- średnia cena importowanej ropy w krajach Międzynarodowej Agencji Energetycznej pozostanie wysoka, osiągając w roku 2035 poziom 120 dolarów (USD) za baryłkę w wartościach dolara z 2010 r. (ponad 210 USD za baryłkę według nominalnej wartości);
- całkowita liczba pojazdów na świecie podwoi się i osiągnie poziom 1,7 mld w roku 2035;
- koszty wydobycia ropy naftowej wzrosną, ponieważ przedsiębiorstwa naftowe zmuszone będą do sięgania po coraz to trudniejsze i droższe w eksploatacji źródła, aby sprostać rosnącemu popytowi;
- nastąpi wzrost produkcji ropy ze źródeł niekonwencjonalnych (łupki bitumiczne, piaski roponośne i bardzo ciężka ropa wenezuelska) z 2,3 mb/d w roku 2009 do 9,5 mb/d w roku 2035.

Wyczerpywanie się pierwotnych źródeł energii oraz wzrost emisji do atmosfery gazów cieplarnianych wymusza podjęcie działań zmierzających do poszukiwania źródeł alternatywnych, w tym odnawialnych źródeł energii.

Komisja Unii Europejskiej przyjęła w dniu 29.11.2000 r. zieloną księgę „Ku europejskiej strategii bezpieczeństwa energetycznego”, COM(2000)769, której zmodyfikowana wersja – COM(2002)321 – została przyjęta 26.06.2002 r. [12, 13]. Celem tego dokumentu było otwarcie debaty o bezpieczeństwie energetycznym, które zostało uznane za najważniejszy element niezależności polityczno-ekonomicznej UE, w kontekście wypełnienia postanowień z Kioto oraz poprawy stabilności rynku energii. We wspomnianej księdze Komisja zwróciła uwagę na stały rozwój sektora transportowego i związany z tym wysoki poziom zużycia energii, emisji CO₂ oraz uzależnienia od ropy naftowej. Dokument podkreśla znaczenie działań po stronie podaży, lecz również po stronie popytu, mających na celu pobudzenie zapotrzebowania na alternatywne paliwa i technologie. Komisja zobowiązała się do podjęcia działań wspierających rozwój nowej generacji pojazdów.

W marcu 2011 r. Komisja Europejska wydała nową białą księgę „Plan utworzenia jednolitego europejskiego transportu – dążenie do osiągnięcia konkurencyjnego i zasobooszczędnego systemu transportu” [14]. Dokument ten przedstawia wizję konkurencyjnego i zrównoważonego systemu transportu, zapewnienie jego dalszego wzrostu i mobilności przy jednoczesnym obniżeniu emisji gazów cieplarnianych o 60% w roku 2050. Zaleca również zmniejszenie o połowę liczby pojazdów o napędzie konwencjonalnym w transporcie miejskim do 2030 r. oraz całkowitą ich eliminację z miast do 2050 r., jak również osiągnięcie zasadniczo wolnej od emisji CO₂ logistyki w dużych ośrodkach miejskich do 2030 r. Wdrożenie nakreślonej w białej księdze wizji wymaga wczesnego wprowadzenia nowych technologii oraz rozwoju adekwatnej infrastruktury. Ponadto zasadnicze znaczenie dla tej strategii mają innowacje technologiczne mogące zapewnić szybsze i łatwiejsze stworzenie bardziej efektywnego – zgodnego z zasadą zrównoważonego rozwoju – systemu transportu w Europie poprzez oddziaływanie na trzy główne czynniki:

- sprawność pojazdów dzięki nowym silnikom, materiałom i konstrukcji;
- wykorzystywanie bardziej ekologicznej energii dzięki zastosowaniu zaawansowanych technologicznie paliw i układów napędowych;
- lepsze wykorzystanie sieci oraz bezpieczniejszą i pewniejszą eksploatację dzięki systemom informacyjnym i komunikacyjnym.

Ograniczenie zużycia ropy, konkurencyjność europejskiego przemysłu samochodowego czy zapewnienie korzyści zdrowotnych, w szczególności lepszej jakości powietrza w miastach, to duże wyzwanie. Aby je zrealizować, UE musi zintensyfikować wysiłki w zakresie szybszego opracowywania i wprowadzania do użytku bardziej ekologicznych pojazdów i paliw.

2. Przegląd literaturowy

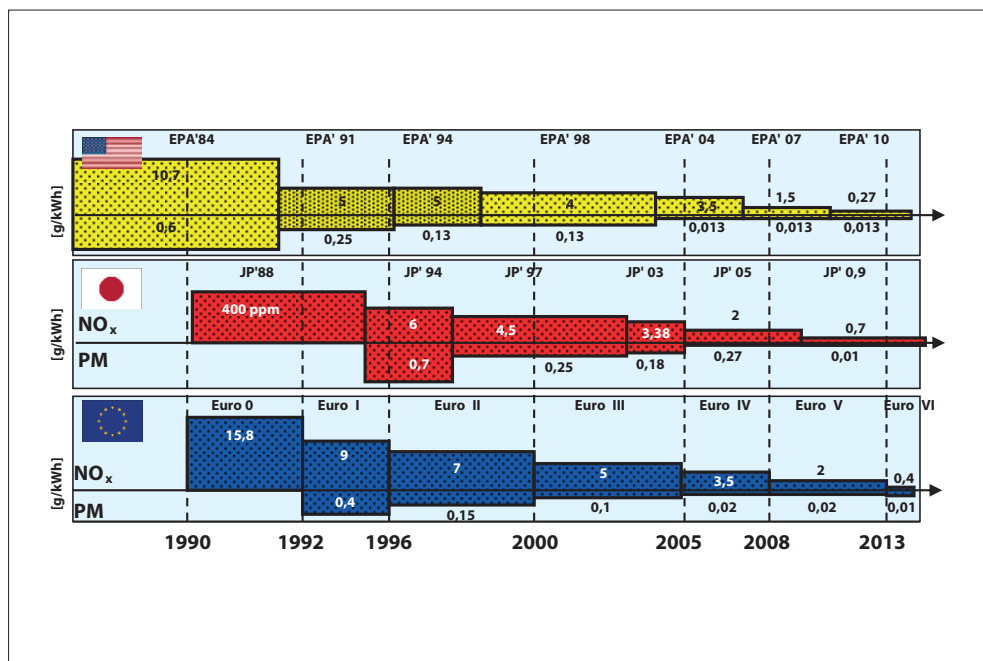
2.1 Ekologiczne aspekty pracy silników o zapłonie samoczynnym

2.1.1 Przegląd europejskiej legislacji dotyczącej emisji spalin z pojazdów samochodowych

Prawodawstwo Unii Europejskiej reguluje emisję spalin z pojazdów samochodowych za pomocą norm Euro. Dyrektywa Rady 91/441/EEC z 26 czerwca 1991 r. wprowadziła ograniczenia ilościowe zawartości tlenku węgla (CO), węglowodorów (HC) i tlenków azotu (NO_x) w spalinach [15]. Ograniczenia te, obowiązujące w przypadku nowych samochodów osobowych sprzedawanych na rynku Unii Europejskiej począwszy od 1993 r., zyskały nazwę normy Euro. Ich późniejsze modyfikacje noszą kolejne numery zapisane w formie cyfr arabskich dla samochodów osobowych i lekkich pojazdów dostawczych (Euro 1, Euro 2, Euro 3, Euro 4, Euro 5 i Euro 6) oraz w postaci cyfr łacińskich dla samochodów ciężarowych i autobusów (Euro I, Euro II, Euro III, Euro IV, Euro V i Euro VI). Na rysunku 3 przedstawiono limity emisji NO_x i PM (cząstki stałe) według norm Euro, US Federal (EPA) – Environmental Protection Agency i JP Emission Standards dla samochodów wyposażonych w silniki z zapłonem samoczynnym w latach 1990–2013 [16].

Ograniczenie emisji zanieczyszczeń wytwarzanych przez sektor transportowy oraz ustanowienie rynku ekologicznie czystych pojazdów ma szczególnie istotne znaczenie dla aglomeracji i stref, które napotykają trudności w spełnianiu wymogów Dyrektywy

ramowej 1996/62/WE z dnia 27 września 1996 r. w sprawie oceny i zarządzania jakością otaczającego powietrza oraz Dyrektywy 1999/30/EC z dnia 22 kwietnia 1999 r. w sprawie wartości dopuszczalnych ditlenku siarki, ditlenku azotu i tlenków azotu, zanieczyszczeń pyłowych i ołowiu w otaczającym powietrzu [17, 18].



Rys. 3. Limity emisji NO_x i PM w USA, Japonii i Europie w latach 1990–2013

Mając na uwadze ochronę zdrowia ludzkiego, a w szczególności wpływ koncentracji w powietrzu cząstek stałych PM₁₀ i PM_{2,5}, wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) o udowodnionym działaniu rakotwórczym, Parlament Europejski przyjął 21.05.2008 r. Dyrektywę 2008/50/WE w sprawie jakości powietrza i czystego powietrza dla Europy, ustalając kryteria minimalnych punktów pomiarowych w miejskich stacjach monitoringu jakości powietrza dla oznaczenia cząstek stałych PM₁₀ i PM_{2,5} [19].

W celu przyczynienia się do redukcji gazów cieplarnianych pochodzących z sektora transportowego Unia Europejska ustaliła dyrektywę Parlamentu Europejskiego i Rady Unii Europejskiej 1999/94/WE z dnia 13 grudnia 1999 r. dopuszczalny limit CO₂ emitowanego

przez samochody, odnosząc się do dostępności dla konsumentów informacji o zużyciu paliwa i emisjach CO₂ w relacji do obrotu nowymi samochodami osobowymi [20].

Ramy prawne dotyczące problematyki obniżenia emisji CO₂, oprócz wspomnianej dyrektywy, określone są przez:

- dyrektywę Parlamentu Europejskiego i Rady 2000/53/WE z dnia 18 września 2000 r. w sprawie pojazdów wycofanych z eksploatacji [21];
- dyrektywę Komisji 2003/73/WE z dnia 24 lipca 2003 r. zmieniającą załącznik III do dyrektywy 1999/94/WE Parlamentu Europejskiego i Rady [20, 22];
- Dyrektywę Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/33/WE z dnia 23 kwietnia 2009 r. w sprawie promowania ekologicznie czystych i energooszczędnych pojazdów transportu drogowego [23];
- Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 443/2009 z dnia 23 kwietnia 2009 r. określające normy emisji dla nowych samochodów osobowych w ramach zintegrowanego podejścia Wspólnoty na rzecz zmniejszenia emisji CO₂ z lekkich pojazdów dostawczych [24];
- Rozporządzenie Komisji (UE) nr 1014/2010 z dnia 10 listopada 2010 r. w sprawie monitorowania i sprawozdawczości danych dotyczących rejestracji nowych samochodów osobowych na mocy rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 443/2009 [25];
- Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) nr 510/2011 z dnia 11 maja 2011 r. określające normy emisji dla nowych lekkich samochodów dostawczych w ramach zintegrowanego podejścia Unii na rzecz zmniejszenia emisji CO₂ z lekkich pojazdów dostawczych [26];
- Rozporządzenie wykonawcze Komisji (UE) nr 293/2012 z dnia 3 kwietnia 2012 r. w sprawie monitorowania i sprawozdawczości danych dotyczących rejestracji nowych lekkich samochodów dostawczych zgodnie z rozporządzeniem Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) nr 510/2011 [27].

Uznając, że samochody osobowe są jednym z głównych źródeł emisji CO₂, Komisja zaproponowała strategię Wspólnoty zmierzającą do obniżenia emisji dwutlenku węgla przez samochody osobowe i zmniejszenia zużycia paliwa. W dyrektywie 1999/94/WE starano się spełnić kryteria ramowej konwencji ONZ dotyczącej zmian klimatu oraz protokołu z Kioto. Celem było więc obniżenie emisji CO₂ w nowych samochodach do 120 g/km do

2012 r., co stanowiłoby redukcję o 25% w stosunku do poziomu z roku 2008. Głównym celem dyrektywy 1999/94/WE było zapewnienie, by informacje na temat zużycia paliwa i emisji CO₂ przez nowe samochody osobowe oferowane na terenie Unii Europejskiej były dostępne dla konsumentów, którzy dzięki temu mogliby dokonywać świadomego wyboru pojazdu samochodowego. Dodatkową inicjatywę w zakresie redukcji emisji CO₂ w nowych samochodach pasażerskich stanowi Dyrektywa 2009/33/WE w sprawie promowania ekologicznie czystych i energooszczędnych pojazdów transportu drogowego. Nakłada ona na instytucje zamawiające oraz na niektórych operatorów obowiązek uwzględniania przy zakupie pojazdów transportu drogowego czynnika energetycznego i oddziaływania na środowisko podczas całego użytkowania pojazdu, w tym zużycia energii i emisji CO₂ oraz niektórych zanieczyszczeń. Ma to na celu promowanie i pobudzanie rynku ekologicznie czystych i energooszczędnych pojazdów oraz zwiększanie udziału sektora transportowego w polityce Wspólnoty dotyczącej środowiska, klimatu i energii.

Celem ogólnym rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 443/2009 jest osiągnięcie średniego poziomu emisji CO₂ w wysokości 120 g/km dla nowych samochodów osobowych. Przyjęty kompromis jednak ustala średni poziom emisji CO₂ dla nowych pojazdów w wysokości 130 g CO₂/km dla 65% nowych samochodów do 2012 r. i zakłada zwiększanie tego odsetka w kolejnych latach. W roku 2015 wszystkie nowo wyprodukowane samochody osobowe muszą spełniać normę 130 g/km.

Obniżenie emisji do 120 g/km dla wyprodukowanych samochodów osobowych ma być możliwe dzięki dalszym ulepszeniom technicznym pojazdów. Począwszy od 2020 r., średni poziom emisji miałby wynieść 95 g CO₂/km. Rozporządzenie charakteryzuje się elastycznym podejściem, które pozwala na redukcję CO₂ i zachęca producentów do innowacyjności. Bierze jednocześnie pod uwagę uwarunkowania rynku, konkurencyjność oraz ponoszone przez producentów koszty na cele badawczo-rozwojowe.

2.1.2 Wartości graniczne emisji z pojazdów lekkich w Unii Europejskiej, lata 1993–2015

Obecnie w krajach Unii Europejskiej obowiązują wartości graniczne emisji dla większości typów pojazdów drogowych. 18 lipca 2008 r. wydano Rozporządzenie Komisji (WE) nr 692/2008 w sprawie ograniczenia emisji pochodzących z lekkich samochodów osobowych i użytkowych. Dokument ten był nowelizacją poprzedniego rozporządzenia (WE) nr 715/2007 opublikowanego w dniu 20 czerwca 2007 r. przez Komisję Europejską [28, 29, 30].

W tabeli 1 przedstawiono wartości graniczne emisji z samochodów osobowych (kategorii M1) obowiązujące w Unii Europejskiej. W celu uwidocznienia zmian następujących na początku lat 90. w tabeli zamieszczono również wartości graniczne emisji określane przez poprzednie dyrektywy WE. Należy zwrócić uwagę, że istnieją podobne wartości graniczne dla lekkich pojazdów dostawczych (kategorii N1, N2 i N3), ale dla zachowania przejrzystości przeglądu nie zostały one tutaj zamieszczone.

Tabela 1. Wartości graniczne emisji dla samochodów osobowych w Unii Europejskiej

		SKŁADNIKI EMISJI I WARTOŚCI GRANICZNE								
Dyrektywa	Oznaczenie ^a	Okres ^b	CO [g/km]	HC [g/km]	NMHC ^c [g/km]	NO _x [g/km]	HC+NO _x [g/km]	PM ^d [mg/km]	PN ^e [#/km]	
91/441/EWG	Euro 1	06.1992, 01.1993	2,72	---	---	---	0,97	140	---	
94/12/WE benzyna	Euro 2	1996–2001	2,2	---	---	---	0,5	---	---	
94/12/WE olej napędowy IDI ^f		---	1,0	---	---	---	0,7	80	---	
94/12/WE olej napędowy DI ^g		1997–2001	1,0	---	---	---	0,9	100	---	
98/69/WE wiersz A benzyna ^h	Euro 3	2000–2001	2,3	0,20	---	0,15	---	---	---	
98/69/WE wiersz A olej napędowy ⁱ		2001–2001	0,64	---	---	0,50	0,56	50	---	
98/69/WE wiersz B benzyna ^h	Euro 4	2005–2001	1,0	0,10	---	0,08	---	---	---	
98/69/WE wiersz B olej napędowy ⁱ		2006–2001	0,50	---	---	0,25	0,30	25	---	
Euro 5, rozporządzenie 692/2008 ⁱ	benzyna	Euro 5a	2009–2009	1,0	0,10	0,068	0,06	---	5,0 ^j	---
	olej napędowy		2011–2001	0,5	---	---	0,18	0,23	5,0 ^j	---

		SKŁADNIKI EMISJI I WARTOŚCI GRANICZNE								
Dyrektywa		Oznaczenie ^a	Okres ^b	CO [g/km]	HC [g/km]	NMHC ^c [g/km]	NO _x [g/km]	HC+NO _x [g/km]	PM ^d [mg/km]	PN ^e [#/km]
Euro 5, rozporządzenie 692/2008 ⁱ	benzyna	Euro 5 ^b	2011–2009	1,0	0,10	0,068	0,06	---	5,0/4,5 ^j	---
	olej napędowy		2013–2001	0,5	---	---	0,18	0,23	5,0/4,5 ^{jk}	6x1011
Euro 6, rozporządzenie 692/2008 ⁱ	benzyna	Euro 6	2014–2009	1,0	0,10	0,068	0,06	---	5,0/4,5 ^{jk}	--- ^l
	olej napędowy		2015–2009	0,5	---	---	0,08	0,17	5,0/4,5 ^{jk}	6x1011

Uwagi:

- W tej kolumnie normy emisji zostały oznaczone określeniami Euro 1, 2 itd., stosowanymi powszechnie przez urzędników i przez inżynierów.
- Data wprowadzenia w życie. Podwójne daty odnoszą się do kolejnych nowelizacji.
- NMHC: węglowodory niemetanowe obowiązujące tylko w Euro 5 i Euro 6 dla silników o zapłonie iskrowym.
- PM: emisja cząstek stałych. Te wartości graniczne emisji obowiązują tylko pojazdy zasilane olejem napędowym w Euro 5 i Euro 6 pojazdy zasilane benzyną z bezpośrednim wtryskiem.
- PN: liczba emitowanych cząstek stałych. PN jest normowana tylko dla pojazdów o zapłonie samoczynnym w Euro 5 i 6, tj. nie ma ograniczenia dla pojazdów zasilanych benzyną, chociaż określone są wartości graniczne dla emisji cząstek stałych z pojazdów zasilanych benzyną z bezpośrednim wtryskiem.
- IDI: wtrysk pośredni, tj. wtrysk we wstępnej komorze spalania (lub komorze wirowej).
- DI: wtrysk bezpośredni, tj. wtrysk bezpośrednio w cylindrze (komorze spalania).
- Dyrektywa 98/69/WE wykorzystująca nowy europejski cykl jezdny (NEDC), który stosuje zmodyfikowaną procedurę rozruchu (od +20°C do +30°C). Z tego względu ograniczenie CO (2,3 g/km) w dyrektywie 98/69/WE jest w rzeczywistości

stości ostrzejsze od ograniczenia w dyrektywie 94/12/EC (2,2 g/km), która stosowała starszy europejski cykl jezdny (EDC).

- i) W czasie opracowywania niniejszej tabeli niektóre szczegółowe dane w normach Euro 5 i 6 nie były jeszcze sprecyzowane.
- j) Norma masy cząstek stałych obowiązuje tylko pojazdy o zapłonie iskrowym z bezpośrednim wtryskiem.
- k) Przed zastosowaniem normy 4,5 mg/kg powinna być wprowadzona znowelizowana procedura pomiaru.
- l) Ograniczenie liczby cząstek stałych dla pojazdów o zapłonie iskrowym zostało określone przed 1 września 2014 r.

Informacje podane w tabeli 1 są uproszczone, dlatego po bardziej szczegółowe dane należy sięgnąć do regulacji unijnych dotyczących ograniczenia zanieczyszczenia powietrza przez emisje z pojazdów silnikowych [28, 29, 31–35].

Niektóre informacje podane w tabeli 1 wymagają jednak dalszego uściślenia:

- norma emisji Euro 5a dopuszcza wyłączenie wartości granicznych liczby cząstek stałych i znowelizowanej procedury pomiaru cząstek stałych; ponadto pojazdy typu *flex fuel* (elastyczne pod względem paliwa, tj. zasilane paliwem alternatywnym) nie podlegają badaniu emisji w niskich temperaturach w trakcie testów z użyciem biopaliwa;
- norma liczby cząstek stałych wprowadzona została po raz pierwszy w Euro 5b (01.09.2011 r.);
- możliwe jest również homologowanie do końca 2012 r. zgodnie z normą Euro 6a, w której wyjątki analogiczne do normy Euro 5a obejmują masę i liczbę cząstek stałych oraz pojazdy typu *flex fuel* w badaniach z użyciem biopaliwa;
- w normie Euro 6b (niewidocznej w tabeli 1) wszystkie wymienione powyżej wyjątki zostaną zniesione; dopuszczalne wartości masy i liczby cząstek stałych są obowiązujące dla wszystkich typów pojazdów, jak również dla badania biopaliw w niskich temperaturach w pojazdach typu *flex fuel*.

W połączeniu z powyższymi wartościami dopuszczalnych emisji ustanowione są również normy trwałości urządzeń kontrolujących emisję w celu zapobieżenia przekroczeniu wartości granicznych emisji po przebiegu pojazdu na określonym dystansie lub w określonym czasie:

- Euro 3: 80 000 km lub 5 lat (w zależności od tego, co nastąpi wcześniej); wytwórca samochodu jako opcję może wybrać określone współczynniki: 1,2 dla CO, HC, NO_x (pojazdy benzynowe) lub 1,1 dla CO, NO_x, HC + NO_x i 1,2 dla cząstek stałych (pojazdy dieslowskie);
- Euro 4: 100 000 km lub 5 lat (w zależności od tego, co nastąpi wcześniej);
- Euro 5 i 6: 160 000 km lub 5 lat (w zależności od tego, co nastąpi wcześniej).

Oprócz powyższych wymagań norma na lata 2005–2006 obejmuje następujące warunki:

- prawo obniżenia przez kraje członkowskie UE podatku dla pojazdów wprowadzonych przed 2005 r., które spełniają wymagania z 2006 r.;
- dopuszczalne wartości emisji CO i HC pochodzących z pojazdów benzynowych w temperaturze -7°C z 2002 r.;
- wprowadzenie OBD (pokładowego systemu diagnostycznego) do monitorowania kodów błędów w gazach spalinowych po wyjściu z układów konwersji.

Po wprowadzeniu normy Euro 3 wszystkie pojazdy muszą być wyposażone w układ OBD informujący kierowcę o usterkach układów konwersji, które mogą powodować przekroczenie dopuszczalnych wartości emisji. Wartości graniczne dla OBD są wyższe od dopuszczalnych wartości emisji. Wprowadzone w 2005 r. wymagania dotyczące trwałości urządzeń kontrolujących emisję zostały w pełni wdrożone rok później. Producent samochodu jest zobowiązany potwierdzić, że silnik spełnia wymagania dotyczące emisji przez cały czas zwany „okresem użytkowania” dla każdej kategorii pojazdu. W tabeli 2 przedstawiono okresy trwałości dotyczące emisji dla każdej kategorii pojazdu.

Tabela 2. Okresy trwałości urządzeń kontrolujących emisję

Okres*	Kategorie pojazdów [#]
100 000 km lub 5 lat	N1 i M2
200 000 km lub 6 lat	N2 N3 ≤ 16 ton M3, klasa I, klasa II, klasa A i klasa B ≤ 7,5 tony
500 000 km lub 7 lat	N3 ≥ 16 ton M3, klasa III i klasa B > 7,5 tony

N1 = nisko obciążony pojazd ciężarowy <3,5 t

N2 = wysoko obciążony pojazd ciężarowy >3,5 t i <12 t

N3 = wysoko obciążony pojazd ciężarowy >12 t

M1 = samochód osobowy

M2 = autobus >8 pasażerów, <5 t

M3 = autobus >8 pasażerów, >5 t

* km lub okres (w zależności od tego, co nastąpi wcześniej)

określona masa (w tonach) to „maksymalna technicznie dopuszczalna masa”

2.1.3 Wartości graniczne emisji dla samochodów ciężarowych w Unii Europejskiej, lata 1992–2014

Dopuszczalne wartości zanieczyszczeń emitowanych przez pojazdy ciężarowe określano przez długi okres, a główne etapy tego procesu przedstawiają się następująco:

- dyrektywa Rady 91/542/EWG z dnia 1 października 1991 r., zmieniająca dyrektywę 88/77/EWG, która ustalała wartości graniczne emisji tlenku węgla, węglowodorów i tlenków azotu emitowanych przez silniki Diesla używane w pojazdach silnikowych w oparciu o procedurę badania dla europejskich warunków ruchu tych pojazdów w 13-stopniowym cyklu testowym zgodnie z regulaminem ECE R-29; dyrektywa 91/542/EWG wprowadziła w pierwszym etapie (1992–1993) normę Euro I oraz Euro II w drugim etapie przypadającym na lata 1995–1996; prawodawstwo to objęło zarówno lekkie ciężarówki, jak i autobusy miejskie; homologacja silników autobusowych była jednak nieobowiązkowa [36];
- dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 1999/96/EG wprowadziła Euro III w 2000 r., Euro IV w 2005 r., zaś Euro V w październiku 2008 r.; dyrektywa powyższa określiła także nieobowiązkowe wartości graniczne emisji dla pojazdów przyjaznych dla środowiska naturalnego EEV (*Enhanced Environmentally Friendly Vehicle*) [37];
- dyrektywa Komisji 2001/27/WE z dnia 10.04.2001 r. zabroniła stosowania „urządzeń obniżających sprawność” i „nieracjonalnych strategii ograniczania emisji”, które w normalnych warunkach użytkowania potencjalnie zmniejszają skuteczność układu kontroli emisji do poziomu poniżej oczekiwanego przez stosowane procedury homologacji [38];

- dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2005/55/WE z dnia 28.09.2005 r. wprowadziła wymagania dotyczące trwałości urządzeń kontrolnych emisji i układów diagnostyki pokładowej (OBD), jak również potwierdziła dopuszczalne wartości emisji w normach Euro IV i Euro V [39];
- dyrektywą Komisji 2005/78/WE z dnia 14.11.2005 r. zmieniono załączniki I, II, III i IV dyrektywy 2005/55/WE i wprowadzono środki zmieniające i wykonawcze dotyczące trwałości układów kontroli emisji oraz układów diagnostyki pokładowej (OBD) dla nowych pojazdów ciężarowych o dużej ładowności [40];
- zgodnie z rozporządzeniem Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 595/2009 nowe pojazdy ciężarowe o dużej ładowności i ich silniki muszą odpowiadać nowym wartościom granicznym emisji zanieczyszczeń (Euro VI); wymogi techniczne dotyczące kontroli emisji zanieczyszczeń z pojazdów powinny zostać wprowadzone od dnia 31.12.2012 r. dla nowych typów pojazdów, a od dnia 31.12.2013 r. do wszystkich nowych pojazdów; w oparciu o przepisy homologacji typu WE według dyrektywy ramowej Parlamentu Europejskiego i Rady 2007/46/WE z dnia 05.09.2007 r., na mocy rozporządzenia Komisji (UE) nr 582/2011 z dnia 25.03.2011 r. przyjęto szczegółowe przepisy techniczne, niezbędne do wykonania rozporządzenia (WE) nr 595/2009, ustanawiające wymogi konieczne dla homologacji pojazdów i silników zgodnych ze specyfikacją Euro VI [41, 42, 43].

W tabeli 3 przedstawiono wartości graniczne emisji według norm Euro dla wysoko obciążonych silników o zapłonie samoczynnym.

Wraz z normą Euro III wprowadzono nowe cykle badania emisji. Starszy cykl ECE R-49 został zastąpiony przez ESC i ETC (Europejski cykl stanu stałego i Europejski cykl stanu zmiennego). Ponadto wprowadzono badanie ELR (Europejskie badanie reakcji obciążenia) do pomiaru emisji zadymiania.

Do homologacji dla nowych silników spełniających wymagania normy Euro III (2000 r.) wymagane są następujące warunki:

- konwencjonalne silniki wysokoprężne badane są zgodnie z ESC/ELR;
- silniki wysokoprężne wyposażone w „zaawansowane układy konwersji gazów spalinowych” (np. układy redukcji NO_x lub DPF – filtry cząstek stałych) są badane zgodnie z ESC/ELR i ETC;
- silniki gazowe badane są zgodnie z ETC.

Tabela 3. Wartości graniczne emisji norm Euro dla silników o zapłonie samoczynnym

Poziom	Data	Test	CO [g/kWh]	HC [g/kWh]	NO _x [g/kWh]	PM [g/kWh]	Zadymienie [m ⁻¹]	PN [#/km]	NH ₃ [mg/kg]	
Euro I	1992, <85 kW	ECE R-29	4,5	1,1	8,0	0,612				
	1992, >85 kW		4,5	1,1	8,0	0,36				
Euro II	1996.10		4,0	1,1	7,0	0,25				
	1998.10		4,0	1,1	7,0	0,15				
Euro III	1999.10, tylko EEV		ESC & ELR	1,5	0,25	2,0	0,02	0,15		
	2000.10			2,1	0,66	5,0	0,10 0,13*	0,8		
Euro IV	2005.10	ESC & ELR	1,5	0,46	3,5	0,02	0,5			
Euro V	2008.10		1,5	0,46	2,0	0,02	0,5			
Euro VI	2013.01		1,5	0,13	0,5	0,01		6x10 ¹¹	10	

* Dla silników o pojemności wirowej na cylinder poniżej 0,75 dm³ i prędkości znamionowej przekraczającej 3000 m⁻¹

W przypadku homologacji nowych silników spełniających wymagania normy Euro IV (2005 r.) i późniejszych, jak EEV, wszystkie silniki o zapłonie samoczynnym należy badać zgodnie z ESC/ELR i ETC.

W tabeli 4 przedstawiono dopuszczalne wartości emisji z silników o zapłonie samoczynnym i silników gazowych badanych zgodnie z cyklem ETC.

Kolejne normy europejskie dotyczące ograniczenia emisji toksycznych zanieczyszczeń z pojazdów samochodowych obejmą dodatkowo wymogi legislacyjne odnoszące się do emisji dwutlenku węgla.

Tabela 4. Dopuszczalne wartości emisji z silników o zapłonie samoczynnym i gazowych (test ETC)

Poziom	Data	Test	CO [g/kWh]	NMHC [g/kWh]	CH ₄ ^a [g/kWh]	NO _x [g/kWh]	PM ^b [g/kWh]
Euro III	10.1999, tylko EEV	ETC	3,0	0,40	0,65	2,0	0,02
	10.2000	ETC	5,45	0,78	1,6	5,0	0,160,21 ^c
Euro IV	10.2005		4,0	0,55	1,1	3,5	0,03
Euro V	10.2008		4,0	0,55	1,1	2,0	0,03
Euro VI	01.2013		4,0	0,16	0,5	0,4	0,01

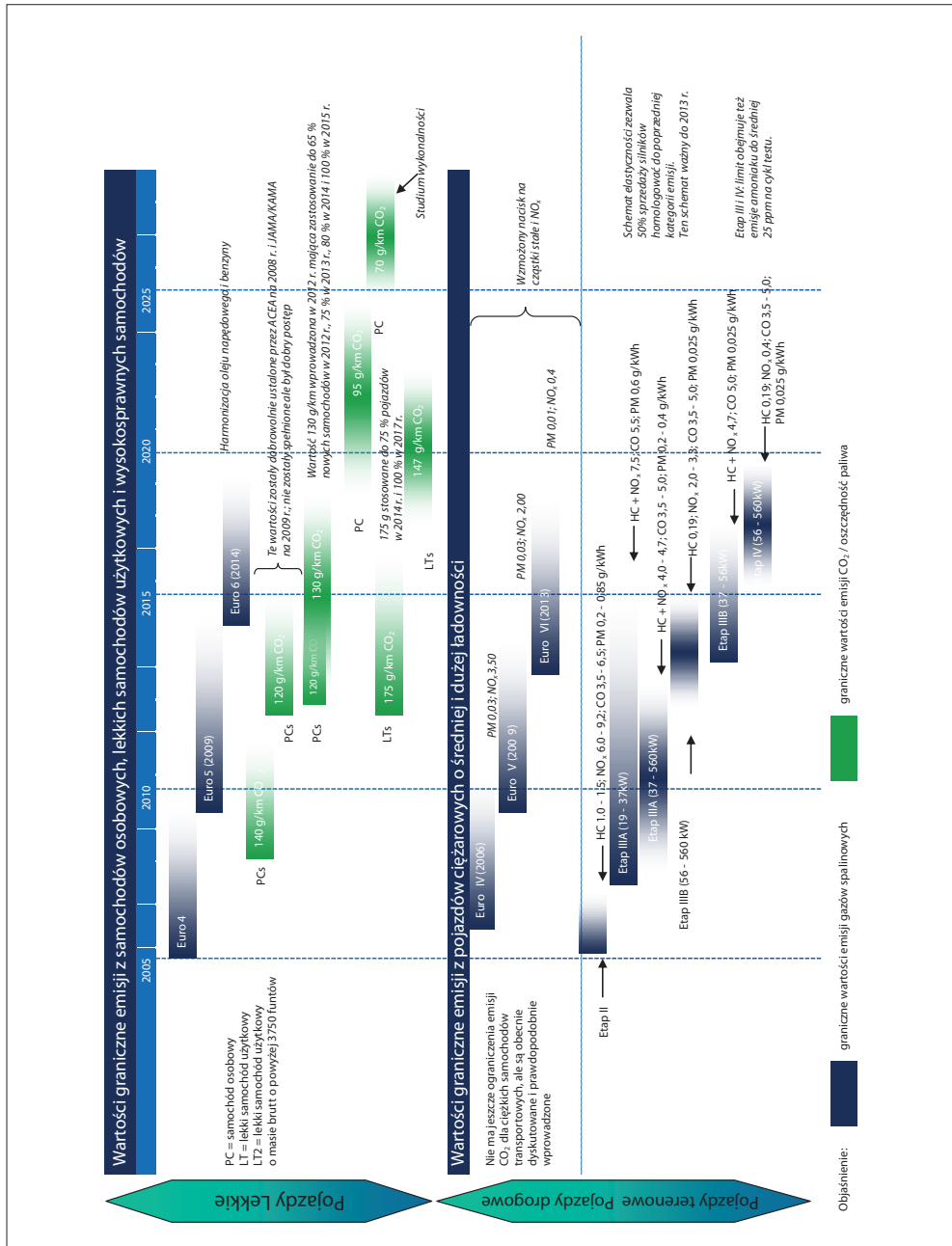
- a) Tylko dla silników zasilanych gazem ziemnym; Euro VI – zasilane gazem ziemnym lub LPG
b) Nie ma zastosowania do silników zasilanych gazem w etapach 2000 r. i 2005 r.
c) Dla silników o pojemności wirowej na cylinder poniżej 0,75 dm³ i prędkości znamionowej przekraczającej 3000 m⁻¹

Prawdopodobny scenariusz według Ricardo Shoreham Technical Centre (STC) wprowadzający dalsze ograniczenia emisji przedstawiono na rysunku 4 [44].

2.1.4 Proekologiczny rozwój technologii silników o zapłonie samoczynnym

Nowoczesne silniki o zapłonie samoczynnym osiągnęły moc jednostkową i charakterystykę momentu obrotowego zbliżoną do silników z zapłonem iskrowym. Zmniejszenie zużycia paliwa, obniżenie hałasu i emisji toksycznych spalin zwiększyło ilość samochodów z silnikiem o zapłonie samoczynnym na rynku europejskim.

Moc jednostkowa, doskonalenie procesu wtrysku i spalania poprawiły właściwości trakcyjne i ekonomiczne samochodów. Nowe, wspomagane elektrycznie, zaawansowane techniki doładowania zapewniły zdolności rozruchowe silnika w niskich temperaturach. Osiągnięcie ekstremalnie niskich wartości emisji tlenków azotu i cząstek stałych bez pogorszenia sprawności silnika stało się prawdziwym wyzwaniem dla producentów zaawansowanych technologicznie silników.



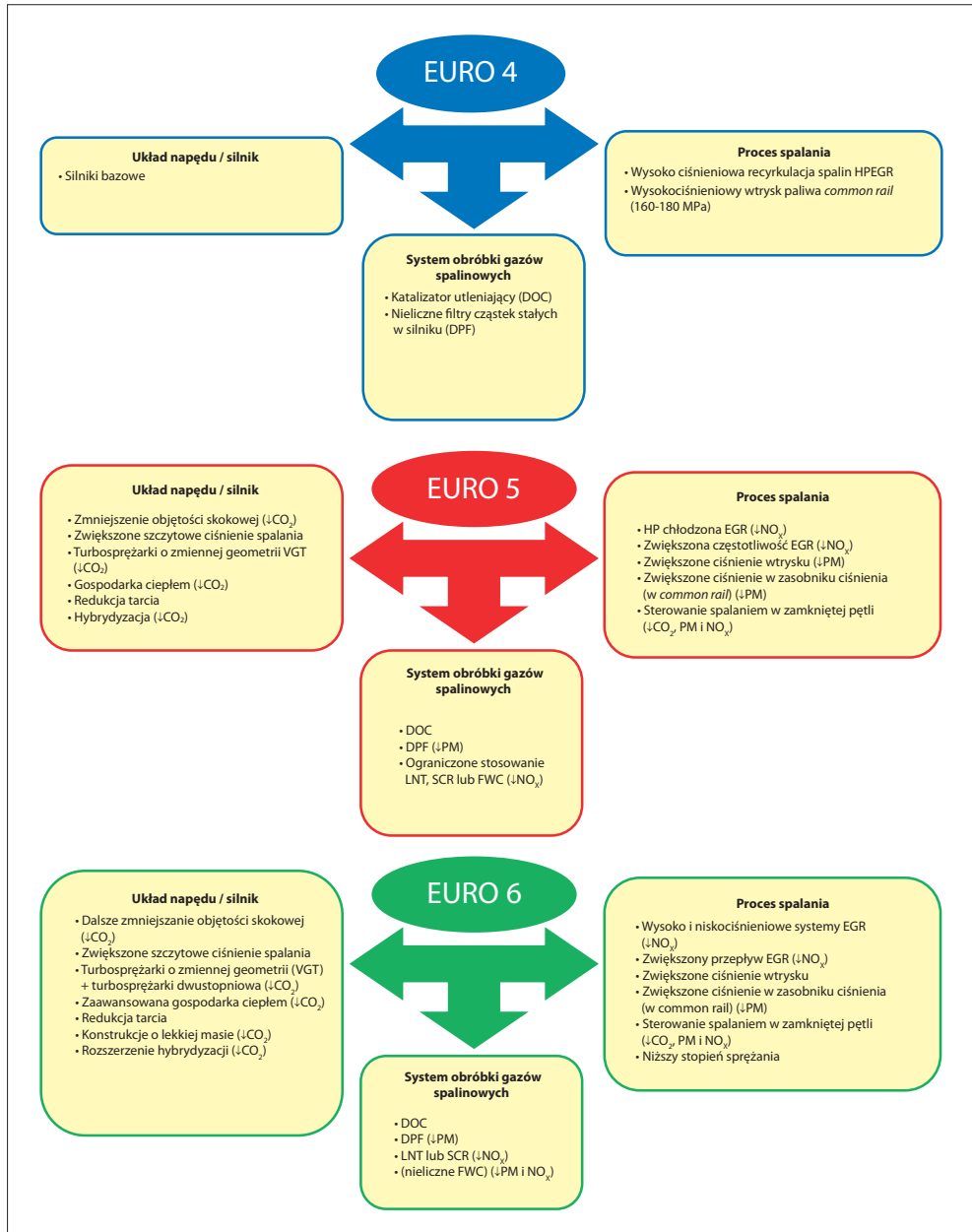
Rys. 4. Wartości graniczne emisji spalin z pojazdów lekkich, terenowych i drogowych

Konieczność obniżenia emisji szkodliwych składników spalin pochodzących z pracy silnika o zapłonie samoczynnym (ditlenku węgla, tlenków azotu, węglowodorów i cząstek stałych) zmusiło konstruktorów do modyfikacji konstrukcji silnika i rozbudowy układów oczyszczania spalin (EGAS – *Exhaust Gas Aftertreatment System*) [45–62].

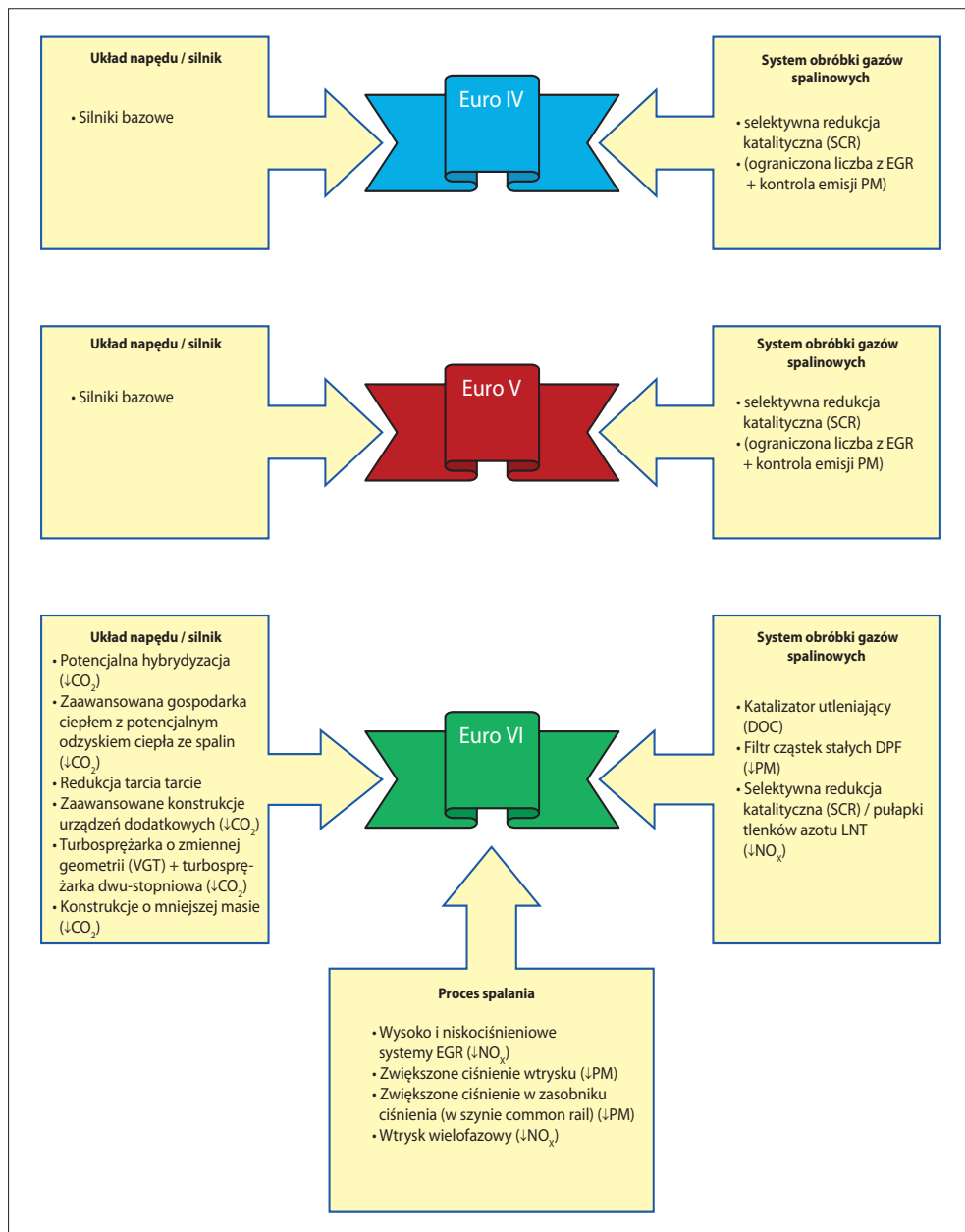
W silnikach z zapłonem samoczynnym zwiększenie mocy jednostkowej i równoczesne zmniejszenie toksyczności spalin w nowych konstrukcjach uzyskano przez:

- wprowadzenie ulepszonego kształtu układu dolotowego powietrza do cylindrów zapewniającego silne zawirowanie ładunku w komorze spalania lekko obciążonych silników;
- zwiększenie współczynnika nadmiaru powietrza;
- zwiększenie liczby zaworów na cylindrze;
- doładowanie silnika (turbodoładowanie, elektrycznie wspomagane turbodoładowanie, dwustopniowe turbodoładowanie ze zmienną geometrią turbiny);
- chłodzenie powietrza doładowania;
- wprowadzenie bezwirowych komór spalania w wysoko obciążonych silnikach;
- zastosowanie wysokociśnieniowego wtrysku paliwa (pompowtryskiwacze, wysokociśnieniowe wtryskiwacze elektromagnetyczne i piezoelektryczne);
- elektroniczną regulację parametrów wtrysku w funkcji wielu zmiennych;
- zmiany geometrii komór spalania umieszczonych w tłoku;
- zmniejszenie objętości skokowej jednostki napędowej (*downsizing*);
- zwiększenie stopnia sprężania przy małych prędkościach obrotowych i zmniejszenie przy dużych prędkościach obrotowych;
- zmianę czasu otwarcia i zamknięcia zaworów;
- recyrkulację gazów spalinowych (EGR – *Exhaust Gas Recirculation*);
- wprowadzenie filtrów cząstek stałych (DPF – *Diesel Particulate Filter*);
- zastosowanie katalizatorów utleniających (DOC – *Diesel Oxidation Catalyst*);
- selektywną redukcję katalityczną (SCR – *Selective Catalytic Reduction*);
- stosowanie pułapek tlenków azotu (LNT – *Lean NO_x Trap*);
- wprowadzenie diagnostyki pokładowej OBD – II.

Technologiczne rozwiązania konstrukcyjne wprowadzone w kolejnych generacjach silników o zapłonie samoczynnym do napędu samochodów osobowych i lekkich pojazdów użytkowych spełniających normy emisji Euro 4, Euro 5, Euro 6 oraz w ciężarówkach spełniających normy emisji Euro IV, Euro V i Euro VI przedstawiono na rysunkach 5 i 6 [63].



Rys. 5. Rozwój technologii kolejnych generacji lekko obciążonych silników o zapłonie samoczynnym spełniających normy emisji Euro 4, Euro 5 i Euro 6 (lata 2005–2013)



Rys. 6. Rozwój technologii kolejnych generacji wysoko obciążonych silników o zapłonie samoczynnym spełniających normy emisji Euro IV, Euro V i Euro VI (lata 2006–2013)

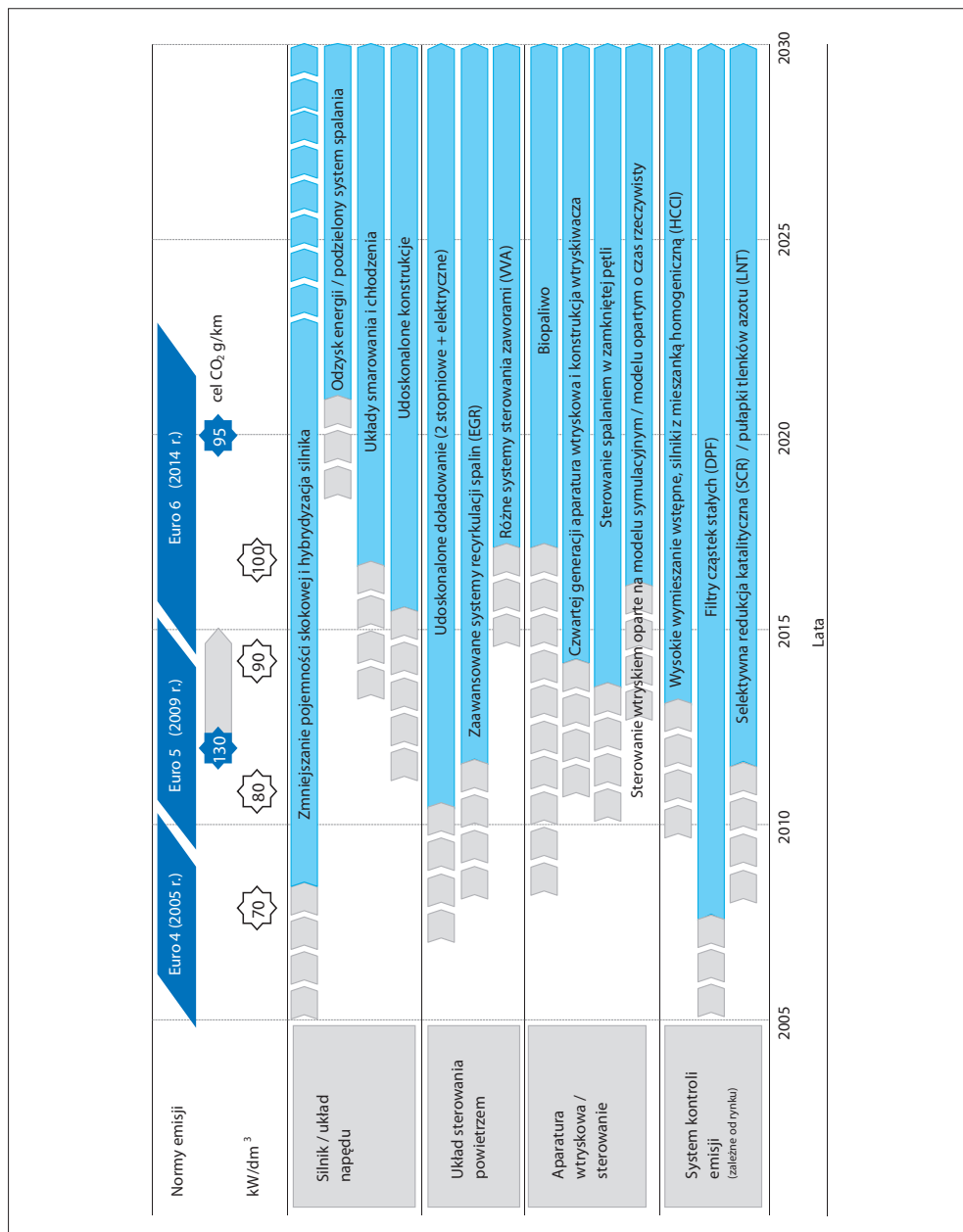
Zmiany technologiczne wprowadzone w kolejnych generacjach silników o zapłonie samoczynnym oraz udoskonalenia w procesie spalania i obróbki gazów spalinowych, przedstawione na rysunkach 5 i 6, miały istotny wpływ na zużycie paliwa i obniżenie emisji tlenków azotu (NO_x) i cząstek stałych. Strzałkami skierowanymi do dołu zaznaczono oddziaływania pozytywne, takie jak obniżenie emisji NO_x i cząstek stałych dwutlenku węgla.

Tendencje rozwojowe technologii silników o zapłonie samoczynnym, spełniające przyszłe normy zużycia paliwa i emisji CO_2 w okresie do 2030 r., dla silników do napędu samochodów osobowych oraz lekkich pojazdów użytkowych przedstawiono na rysunku 7, natomiast tendencje rozwojowe dla silników o zapłonie samoczynnym do napędu ciężarówek – na rysunku 8. Początkowe strzałki koloru szarego przedstawiają wprowadzenie technologii na rynek. Końcowe strzałki koloru szarego obrazują malejące znaczenie technologii na rynku. Ciągłe strzałki koloru niebieskiego wskazują pełny rozwój technologii na rynku (przyjęcie przez kilku producentów, OEM, co najmniej dwóch modeli). Końcowe niebieskie nieciągłe strzałki przedstawiają kontynuację technologii na rynku.

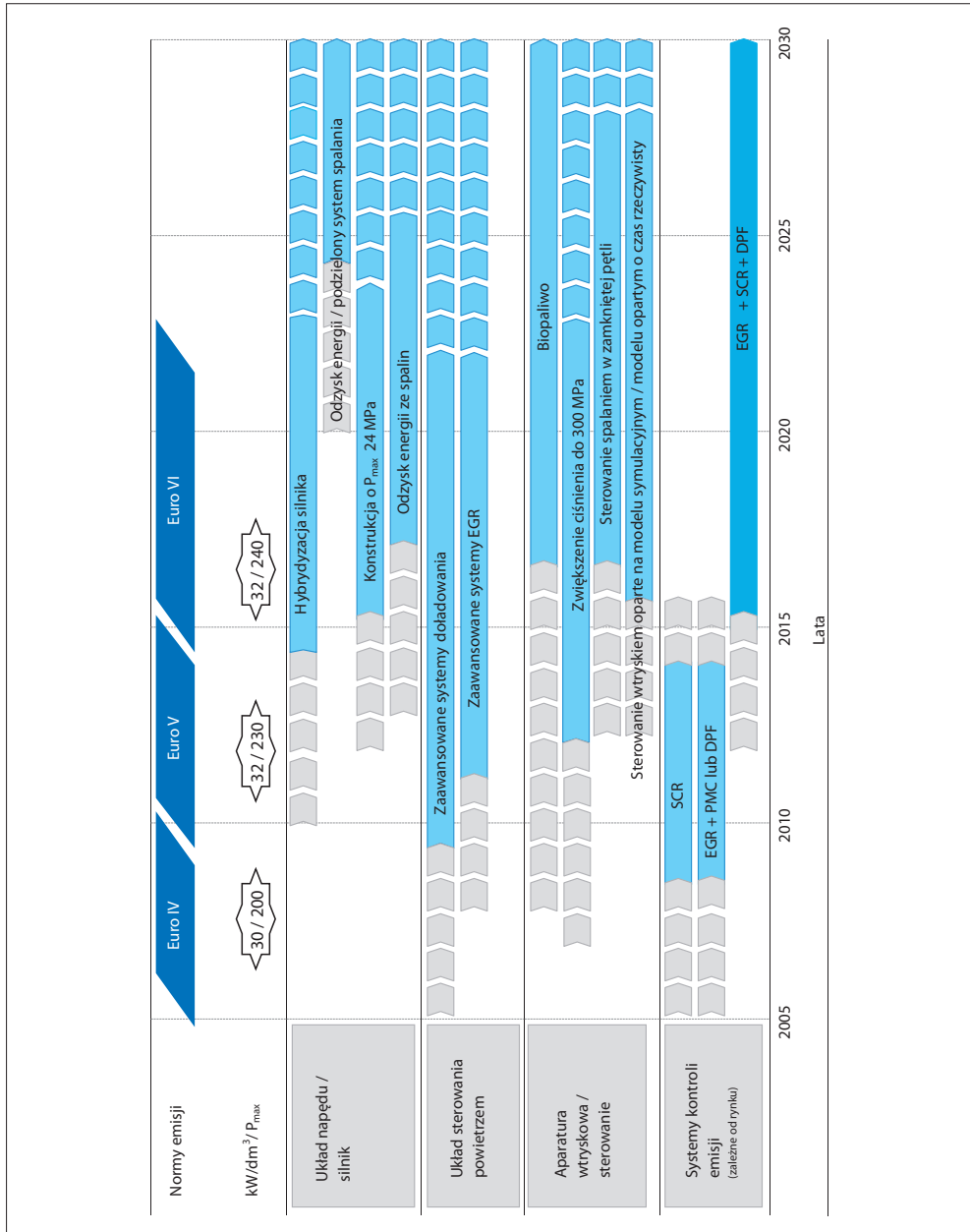
2.1.5 Wtrysk, tworzenie mieszanki paliwowo-powietrznej oraz przebieg procesu spalania w silniku z zapłonem samoczynnym

Zaostrzające się przepisy dotyczące emisji toksycznych składników spalin (NO_x i cząstek stałych) oraz niskiego jednostkowego zużycia paliwa stawiają coraz większe wymagania wobec układu wtryskowego silnika o zapłonie samoczynnym. Jednym z podstawowych czynników decydujących o jakości przygotowania ładunku w cylindrze silnika o zapłonie samoczynnym jest wtrysk paliwa. W silnikach tych paliwo jest wtryskiwane do sprężonego powietrza wewnątrz komory spalania przy ciśnieniu od 3 do 4 MPa i temperaturze wynoszącej od 500°C do 750°C , zależnej od stopnia sprężania silnika. Wtrysk paliwa rozpoczyna się przy $15\text{--}30^\circ$ OWK (obrotach wału korbowego) przed GMP (górnym martwym położeniem) tłoka. Czas wtrysku paliwa wynosi od 20° do 30° OWK silnika, a szybkość wtrysku oleju napędowego – od 6 do $10\text{ mm}^3/^\circ$ OWK [64].

Jakość rozpylenia paliwa wpływa na makrostrukturę i mikrostrukturę rozpylonej strugi paliwa i przygotowanie mieszanki paliwowo-powietrznej w cylindrze. Paliwo musi być wprowadzane strugą tak ukształtowaną, aby zapewniony był względny ruch jego kropeł w stosunku do powietrza przemieszczającego się wewnątrz komory spalania. Konstruktorzy tak kształtują kanały i zawory dolotowe, a także komorę spalania, aby przemieszczające się w cylindrze silnika powietrze tworzyło zawirowania sprzyjające odparowaniu. Oczywiście muszą być one ściśle zsynchronizowane ze strugą wtryskiwanego paliwa.

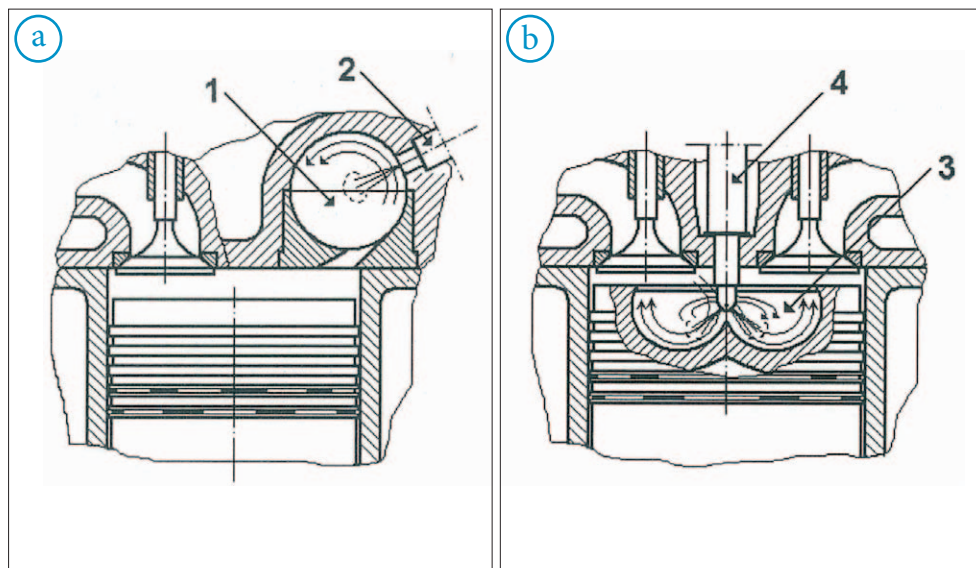


Rys. 7. Tendencje rozwojowe lekko obciążonych silników o zapłon samoczynnym (lata 2005–2030)



Rys. 8. Tendencje rozwojowe wysoko obciążonych silników o zapłonie samoczynnym (lata 2005–2030)

Początkowo w silnikach samochodów osobowych o zapłonie samoczynnym najczęściej stosowano wtrysk do wstępnej komory znajdującej się w głowicy silnika pokazanej na rysunku 9a, nazywanej, z uwagi na ukształtowanie strugi powietrza w jej wnętrzu, komorą wirową. Wiązało się to z łatwiejszym rozruchem i mniejszą hałaśliwością pracy silnika. Temperatura ścianek komory wstępnej szybciej stabilizuje się, a także utrzymuje na wyższym poziomie niż temperatura ścianek komory w tłoku, stosowanej przy wtrysku bezpośrednim, pokazanej na rysunku 9b; ułatwia to samozapłon i skraca jego opóźnienie [65].



Rys. 9. Komory spalania silników o zapłonie samoczynnym

a) wirowa (wtrysk pośredni),

b) ukształtowana w denku tłoka (wtrysk bezpośredni)

Opis:

1 – komora wirowa,

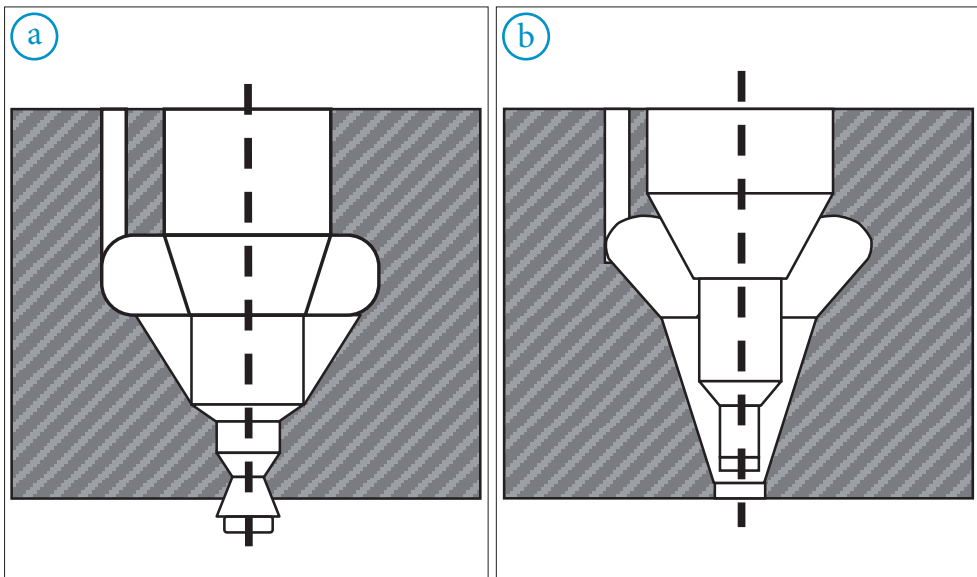
2 – rozpylacz czopikowy,

3 – komora w denku tłoka,

4 – rozpylacz wielootworkowy

Strzałki wskazują ukształtowanie strug powietrza wewnątrz komór.

W celu ukształtowania strugi paliwa wtryskiwanego do komory spalania konieczne jest zastosowanie odmiennych typów wtryskiwaczy. Wtryskiwacz czopikowy wprowadza paliwo stożkową strugą w strumień zawirowanego powietrza w komorze wstępnej silnika z wtryskiem pośrednim. Iglica rozpylacza zakończona jest czopikiem walcowym lub stożkowym, który wystaje poza rozpylacz. Jest ona dociskana do gniazda siłą sprężyny. Pod wpływem ciśnienia, jakie paliwo wywiera na dolną stożkową powierzchnię iglicy, wtryskiwane paliwo unosi iglicę, pokonując nacisk sprężyny i opływając czop iglicy wtryskiwacza, i ulega odchyleniu w stożek. Kształt czopika determinuje wielkość kąta wierzchołkowego stożka rozpylanego paliwa (najczęściej od 10° do 30°). Powinien on być możliwie duży, ze względu na korzyści płynące z powiększenia powierzchni styku paliwo–powietrze. We wtryskiwaczach czopikowych bardzo istotna jest dokładność wykonania czopa. Nawet małe niedokładności potrafią zmienić kształt i strukturę rozpylonej strugi paliwa oraz spowodować zmianę średnic kropeł i prędkości rozchodzenia się czoła strugi. Na rysunku 10 przedstawiono rozpylacze z czopikiem cylindrycznym (a) i czopikiem stożkowym (b).



Rys. 10. Widok ogólny rozpylacza czopikowego

a) z czopikiem cylindrycznym,

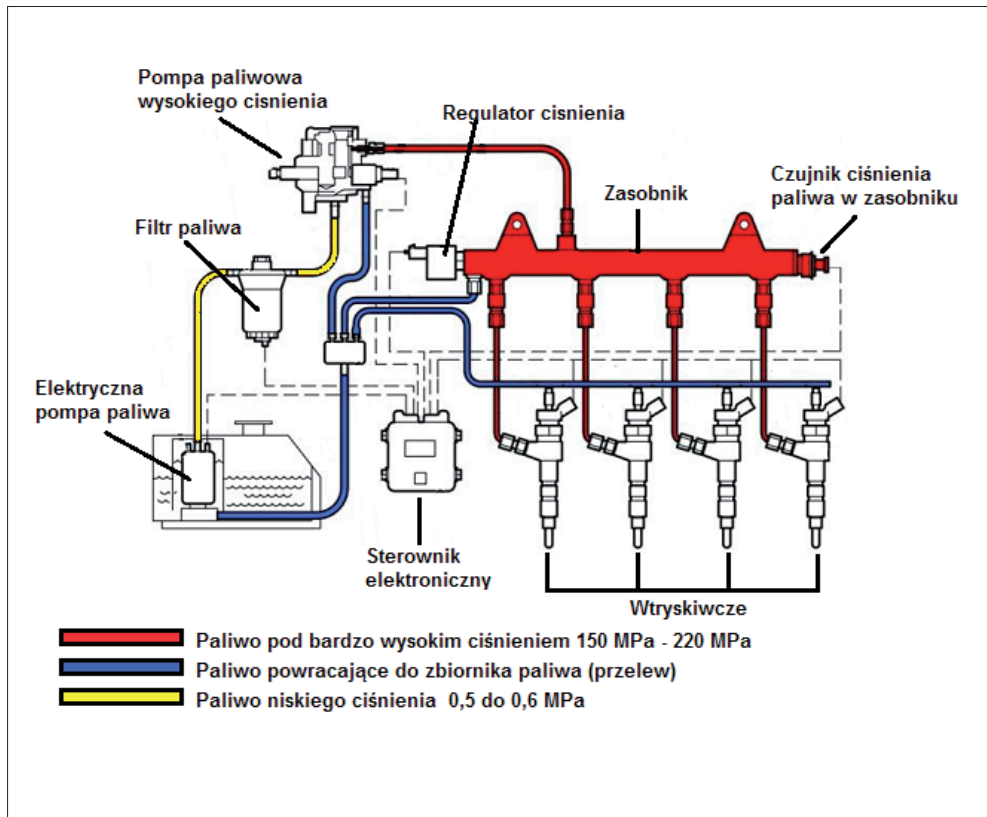
b) z czopikiem stożkowym

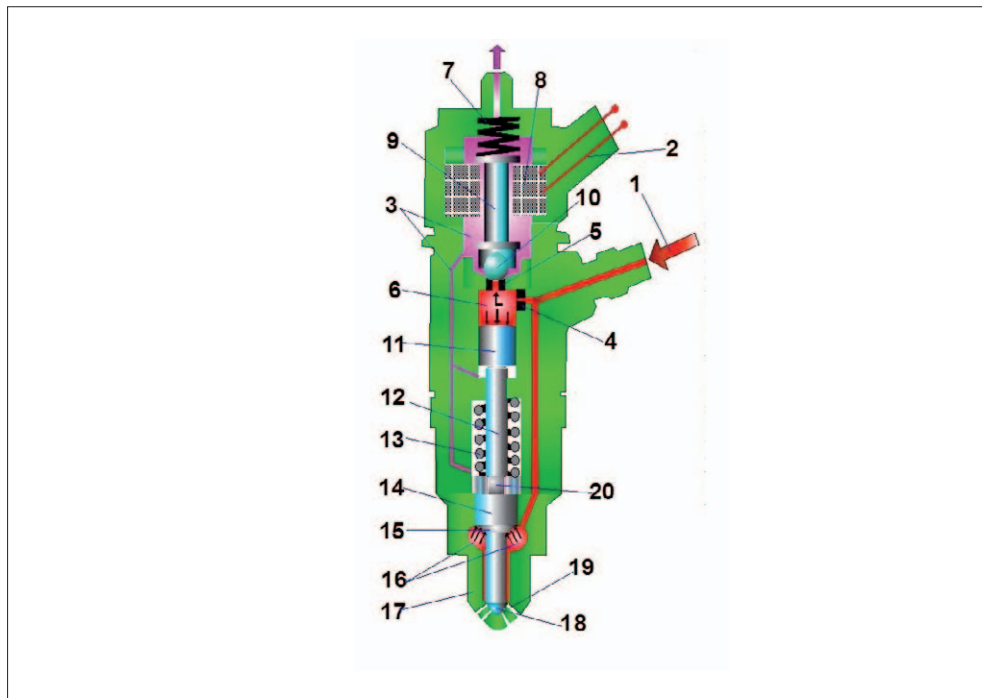
Rozpylacze z czopikiem cylindrycznym wytwarzają zwartą strugę kropeł o dużym zasięgu i małym kącie rozpylenia. Iglica jest zakończona cylindrycznym czopikiem ze stożkową przylgnią. Rozpylacze z czopikiem stożkowym wytwarzają strugę kropeł o zwiększonym kącie rozpylenia i skróconym zasięgu strugi w porównaniu z rozpylaczami z czopikiem cylindrycznym. Wynika to z charakterystycznego kształtu czopika, który składa się z cylindrycznego dławika i stożkowego rozpylacza. Dobierając długość czopika do jego skoku, można uzyskać takie przekroje przepływowe, które zapewniają najdogodniejsze rozdzielanie dawki paliwa na poszczególne fazy wtrysku. Wtryskiwacz wielootworowy rozprowadza natomiast paliwo w postaci kilku strug dostosowanych do ukształtowania komory w tłoku i zawirowań powietrza w jej wnętrzu. Z uwagi na to, że sprawność termodynamiczna silników z komorą wstępną jest niższa od sprawności silników z wtryskiem bezpośrednim, zastosowanie tego właśnie rodzaju wtrysku stało się jednym z priorytetowych zadań dla konstruktorów małogabarytowych silników o zapłonie samoczynnym. Niższa sprawność termodynamiczna silników z wtryskiem pośrednim wynika z obecności dodatkowej objętości komory spalania połączonej stosunkowo wąskim kanałem z wnętrzem cylindra, co powoduje straty energetyczne związane z przepływem ładunku oraz różnicę ciśnień pomiędzy komorą wirową a przestrzenią nad tłokiem, która nie tylko zmniejsza szybkość przyrostu ciśnienia w cylindrze, ale obniża też jego maksymalną wartość. Wprowadzenie bezpośredniego, centralnego wtrysku do komory spalania ukształtowanej w denku tłoka pozwala na zastosowanie wtryskiwaczy wielootworowych (typu *Common Rail* lub pompowtryskiwaczy), lepiej rozprowadzających wtryskiwane paliwo we wnętrzu komory spalania. Koncepcja działania *Common Rail* z mechanicznie sterowanymi wtryskiwaczami została opracowana i opatentowana w 1913 r. przez Jamesa McKechnie, dyrektora firmy Vickers Limited. Paliwo było dostarczane pompą wielotłoczkową do zasobnika (akumulatora) i utrzymywane pod ciśnieniem około 34,5 MPa. Dawkę dostarczania paliwa do komory spalania kontrolowano czasem otwarcia zaworów wtryskowych [66].

Wprowadzenie do seryjnej produkcji systemów *Common Rail* wymagało opanowania zaawansowanej technologii wytwarzania wtryskiwaczy oraz zaawansowanej elektroniki sterującej. Silniki zasilane systemem *Common Rail* po raz pierwszy zostały zastosowane w 1997 r. przez Fiata w modelu Alfa Romeo 156 1.9 JTD (ciśnienie wtrysku wynosiło wówczas 135 MPa) oraz później w modelu samochodu Mercedes-Benz C 220 CDI [67, 68].

W układzie *Common Rail* olej napędowy zasysany jest ze zbiornika paliwa pod ciśnieniem około 0,4 MPa i poprzez filtr paliwa trafia do pompy wysokiego ciśnienia, która spręża paliwo do ciśnienia wynoszącego od 180 MPa do 220 MPa i tłoczy je do zasobnika, połączonego z wszystkimi wtryskiwaczami. W chwili otwarcia wtryskiwacza do komory

spalania wtryskiwane jest paliwo z ciśnieniem prawie równym ciśnieniu w zasobniku. Za regulację ciśnienia w zasobniku odpowiada zawór regulacji ciśnienia. Pompa wysokociśnieniowa oraz wtryskiwacze są sterowane przy użyciu elektronicznego sterownika, który na bieżąco oblicza wielkość dawki wtrysku oraz steruje pracą pompy i wtryskiwaczy. Zastosowanie zasobnika ciśnienia oraz elektronicznego systemu sterowania umożliwiło systemowi *Common Rail* dowolne kształtowanie dawki wtrysku. Dzięki podzieleniu dawki na kilka mniejszych wzrosła sprawność pracy silnika oraz zmniejszeniu uległ hałas. Przykładowy układ wtryskowy *Common Rail* przedstawiono na rysunku 11 [69]. Wtryskiwacz *Common Rail* z cewką elektromagnetyczną przedstawiony na schemacie na rys. 12 pracuje na zasadzie serwohydraulicznej. Impuls elektryczny inicjuje różnicę ciśnień, co pozwala podnieść iglicę w rozpylaczu.

Rys. 11. Układ wtryskowy *Common Rail*



Rys. 12. Schemat ideowy wtryskiwacza elektrohydraulicznego Common Rail

Opis:

1. Doprowadzenie paliwa wysokiego ciśnienia z zasobnika (kolor czerwony)
2. Złącze elektromagnetycznego zaworu sterującego
3. Przelew i przecieki paliwa (kolor fioletowy)
4. Dławik dopływu paliwa (mniejsza średnica otworu)
5. Dławik odpływu paliwa (większa średnica otworu)
6. Komora sterująca zaworu wysokiego ciśnienia
7. Sprężyna zaworu sterującego
8. Cewka elektromagnetyczna zaworu sterującego
9. Kotwica (ruchomy rdzeń) zaworu
10. Kulka kotwicy zaworu
11. Tłoczek sterujący rozdzielony z iglicą
12. Trzon iglicy
13. Sprężyna iglicy
14. Zgrubienie iglicy
15. Kryza iglicy
16. Komora ciśnieniowa
17. Końcówka wtryskiwacza (rozpylacz)
18. Końcówka iglicy
19. Kanalki wtryskowe w rozpylaczu
20. Czop iglicy

Paliwo dochodzi króćcem do wtryskiwacza z zasobnika pod bardzo wysokim ciśnieniem (1) – kolor czerwony. Rozdziela się na dwie drogi: do komory sterującej (6) i komory ciśnieniowej (16). Ciśnienie jest jednakowe w obydwu komorach. Nic się nie dzieje, bo tłoczek sterujący (11) ma o 50% większą powierzchnię niż kryza iglicy (15) i wobec tego jeszcze bardziej wciska iglicę (12) do rozpylacza (17). Wtrysk jest możliwy tylko wtedy, gdy tłoczek (11) przestanie naciskać na iglicę z góry. Wówczas ciśnienie paliwa w komorze ciśnieniowej (16) wypchnie iglicę z gniazda rozpylacza, odsłaniając kanaliki wtryskowe (19). Ruch iglicy i otwarcie wtryskiwacza jest realizowane w następujący sposób:

- podanie impulsu prądowego na zawór sterujący (8) powoduje uniesienie kotwicy (9) z kulką (10);
- kulka (10) odsłania otworek (dławik) odpływu paliwa (5), który ma większą średnicę niż dławik dopływu paliwa (4);
- paliwo wydostaje się przez dławik odpływu (5) do przelewu (3) – kolor fioletowy – i do zbiornika;
- następuje spadek ciśnienia w komorze sterującej (6);
- ponieważ dławik dopływu (4) ma mniejszą średnicę niż dławik odpływu (5), ciśnienie nie zdąży się wyrównać z ciśnieniem z zasobnika;
- powstaje różnica ciśnień pomiędzy komorą sterującą (11) – mniejsze ciśnienie – a komorą ciśnieniową – większe ciśnienie;
- większe ciśnienie podnosi iglicę z gniazda (wypycha ją do góry);
- następuje wtrysk paliwa w czasie trwania impulsu prądowego.

Sedno sprawy tkwi w dwóch dławikach (4 i 5) o niejednakowych średnicach otworów. Jeśli kulka (10) odsłania dławik odpływu (5) o większej średnicy, to paliwo wypływa szybciej, niż zdąży wpłynąć przez dławik dopływu (4) o mniejszej średnicy. Wtrysk jest wiernym odzwierciedleniem ruchu zaworu. Trwa tak długo, jak długo zawór odsłania przelew. Ciśnienie wtrysku jest tak duże, jak duża jest odległość kulki (10) nad otworem (5) oraz jak duże jest ciśnienie w zasobniku. Sprężyna iglicy (13) zabezpiecza jedynie przed cofnięciem się powietrza lub spalin do wnętrza wtryskiwacza w fazie rozruchu – wówczas nie ma jeszcze wysokiego ciśnienia paliwa w obwodzie wysokociśnieniowym. Rozrusznik dopiero zaczyna kręcić pompą wysokiego ciśnienia. Zatem sprężyna iglicy we wtryskiwaczu CR nie bierze udziału w procesie wtrysku. W konwencjonalnych układach wtrysku paliwa z pompami wtryskowymi rozdzielaczowymi i rzędownymi ograniczone są możliwości sterowania wtryskiem paliwa. Do komory spalania doprowadzona jest bowiem cała dawka jako wtrysk główny, bez wtrysku wstępnego (pilotującego) i dotrysku paliwa, co wpływa na przebieg procesu kinetycznego i dyfuzyjnego spalania mieszanki paliwowo-powietrznej.

W układach *Common Rail* wtrysk paliwa może następować niezależnie od położenia wału korbowego, a to umożliwia:

- zaprogramowanie dowolnego ciśnienia i czasu wtrysku przy różnych prędkościach obrotowych i obciążeniach silnika;
- kształtowanie czasowej charakterystyki wtrysku oraz doboru początku wtrysku;
- dokonanie wtrysku małej, pilotującej dawki paliwa;
- dotrysk małej dawki paliwa;
- dobór odstępów czasowych między końcem wtrysku pilotującego a początkiem wtrysku głównego oraz końcem wtrysku głównego i początkiem dotrysku;
- zapewnienie powtarzalności wszystkich parametrów przebiegu wtrysku [70].

Procesy wtrysku paliwa, tworzenia mieszaniny paliwa i powietrza, jej zapłonu oraz spalania są złożonymi, powtarzającymi się okresowo szybkozmiennymi procesami zależnymi od wielu parametrów, zachodzącymi w komorze spalania silnika o zapłonie samoczynnym. Struga rozpylonego paliwa odparowuje i miesza się z powietrzem sprężonym w komorze spalania, tworząc mieszaninę paliwa i powietrza. Parametry rozpylonej strugi paliwa można podzielić na makroparametry zewnętrzne (makrostrukturę strugi) i mikroparametry wewnętrzne (mikrostrukturę strugi) [71, 72].

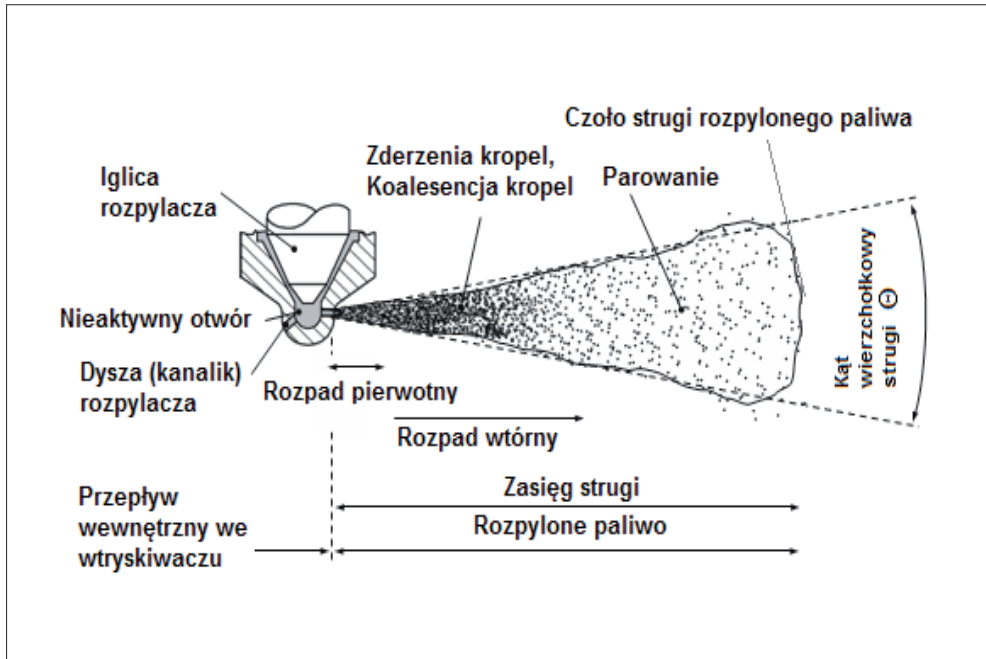
Na rysunku 13 przedstawiono makrostrukturę rozpylonej strugi paliwa [73].

Jakość rozpylenia i makrostrukturę rozpylonej strugi paliwa określają następujące trzy parametry fizyczne [73, 74]:

- zasięg czoła strugi rozpylonego paliwa (penetracja strugi);
- kąt wierzchołkowy strugi (Θ);
- pierwotny i wtórny zasięg rozpadu strugi paliwa.

Podstawowym parametrem charakteryzującym mikrostrukturę rozpylonego strumienia paliwa jest widmo rozpylenia, czyli rozkład kropeł według ich średnic i rozkład prędkości kropeł w strudze [70, 75, 76].

Dla potrzeb analizy tworzenia strugi paliwa najczęściej stosuje się pomiar średniej objętościowo-powierzchniowej średnicy kropeł Sautera (oznaczanej jako d_{32} lub d_{SMD}), czyli średnicy zastępczej, którą miałyby hipotetyczne krople jednakowego wymiaru, gdyby ich całkowita powierzchnia i całkowita objętość były takie same jak rzeczywistej kropli o kształcie niekulistym [76, 77].



Rys. 13. Makrostruktura rozpylonej strugi paliwa

Średnia średnica kropli rozpylonego paliwa jest funkcją czterech liczb podobieństwa Webera, Laplace'a lub Ohnesorge'a oraz stosunku gęstości i lepkości dynamicznej paliwa do gęstości i lepkości dynamicznej ośrodka gazowego (ładunku powietrza) [77, 78, 79].

Parametry określające makrostrukturę strugi paliwa (penetracja strugi, kąt wierzchołkowy strugi, pierwotny i wtórny zasięg rozpadu strugi) i mikrostrukturę rozpylonej strugi paliwa (rozkład prędkości kropli w strudze i rozkład średnich średnic kropli paliwa) są ze sobą ściśle powiązane i w sposób istotny wpływają na przygotowanie należytego składu mieszanki paliwowo-powietrznej określonej współczynnikiem nadmiaru powietrza λ lub współczynnikiem stechiometrii Φ [80, 81].

Optymalny przebieg procesu spalania w silniku o zapłonie samoczynnym według Hiroyasu i Arai [82] zależy od wielu istotnych czynników, z których najważniejsze to:

- konstrukcja układu dolotowego i komory spalania silnika, układ wtryskowy i rodzaj wtryskiwacza, recyrkulacja spalin i charakterystyka doładowania;

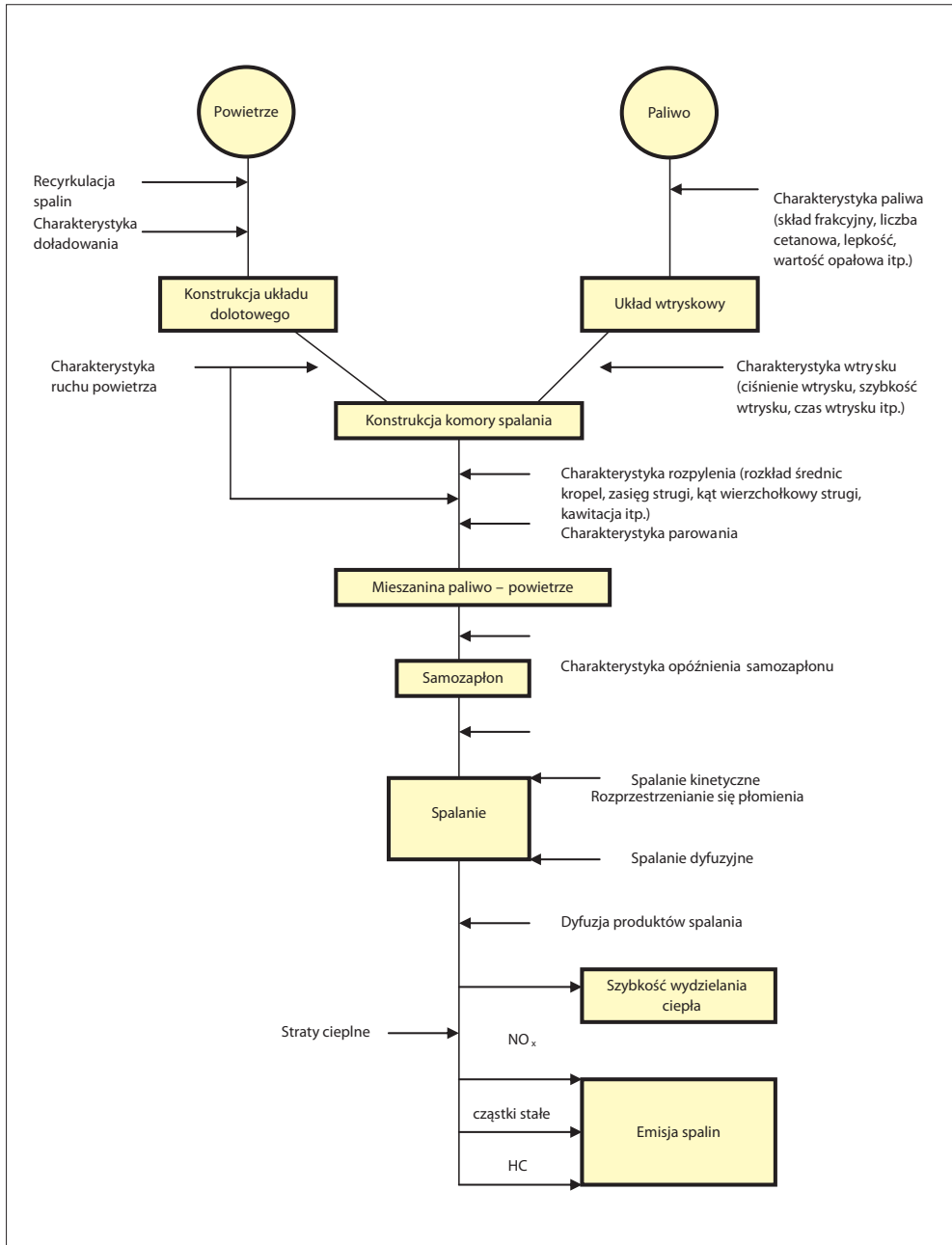
- charakterystyka wtrysku i rozpylenia, w tym ciśnienie wtrysku, czas wtrysku, szybkość wtrysku, zasięg strugi paliwa, kąt wierzchołkowy strugi, rozkład średniej średnicy kropeł Sautera, kawitacja;
- charakterystyka paliwa, czyli lepkość, gęstość, skład frakcyjny, liczba cetanowa, smarność i wiele innych istotnych parametrów mających wpływ na proces wtrysku, tworzenia mieszanki paliwowo-powietrznej oraz proces spalania.

Na rysunku 14 przedstawiono schematycznie proces spalania oleju napędowego obejmujący wtrysk paliwa, tworzenie mieszaniny paliwo-powietrze, samozapłon i spalanie w silniku o zapłonie samoczynnym [82].

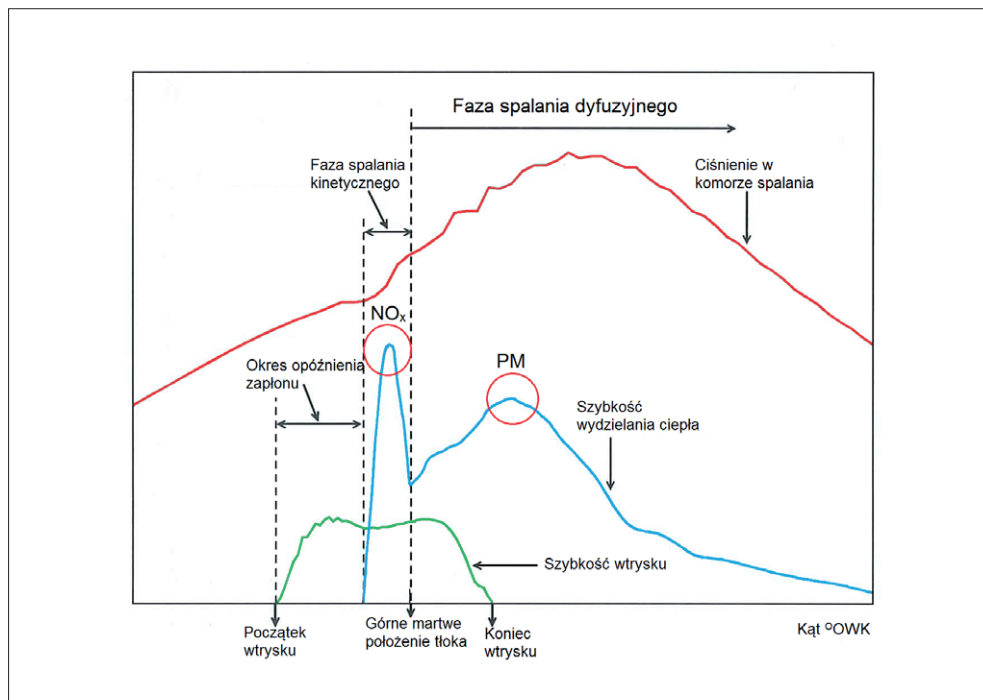
Proces spalania strugi paliwa w silniku z zapłonem samoczynnym można podzielić na cztery fazy [83]:

- faza pierwsza, czyli okres opóźnienia samozapłonu (zwłoka samozapłonu) wynoszący około 1 milisekundy, na który składają się zwłoka fizyczna i chemiczna; zwłoka fizyczna obejmuje odparowanie kropelek wtrysniętego paliwa i zmieszanie jego par z powietrzem oraz wytworzenie ośrodków samozapłonu; zwłoka chemiczna, czyli czas chemicznego opóźnienia zapłonu, to przedpłomienne reakcje utleniające obejmujące procesy zimnopłomienne, błękitnopłomienne oraz gorącopłomienne;
- faza druga następuje po okresie opóźnienia samozapłonu jako spalanie niekontrolowane (kinetyczne); w okresie tym spalaniu ulegają pary otaczające strugę paliwa; ciśnienie gwałtownie rośnie do 0,8 MPa/° OWK;
- faza trzecia to okres spalania kontrolowanego (dyfuzyjnego); w tym okresie ciśnienie w komorze spalania osiąga maksymalną wartość do 8 MPa;
- ostatnia faza procesu spalania to okres dopalenia paliwa, podczas którego niespalone resztki paliwa ulegają przemianom chemicznym pod wpływem gorących spalin; dopalenie jest procesem niekorzystnie zmniejszającym sprawność cieplną silnika i zużycia paliwa.

Na rysunku 15 przedstawiono przebieg procesu spalania wtrysniętej strugi oleju napędowego w silniku o zapłonie samoczynnym z bezpośrednim wtryskiem. Zaznaczono fazy procesu spalania w funkcji kąta obrotu wału korbowego odpowiedzialne za kontrolę emisji NO_x i PM [84, 85].



Rys. 14. Schemat procesu spalania oleju napędowego na podstawie [82]

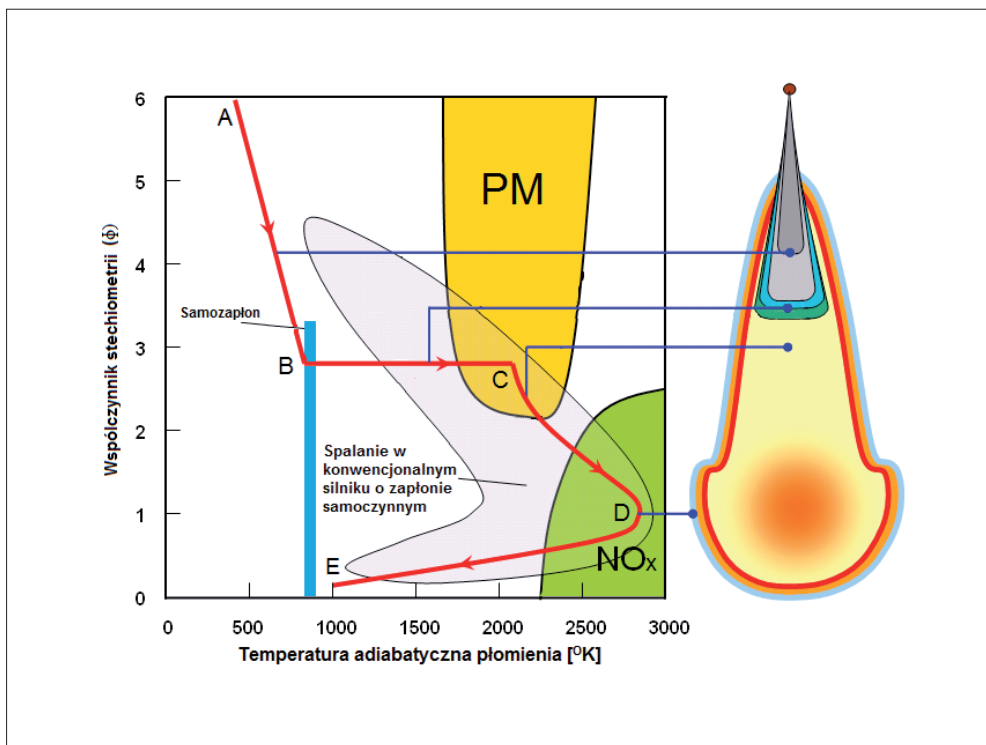


Rys. 15. Przebieg procesu spalania wtrysniętej strugi oleju napędowego w silniku o zapłonie samoczynnym z zaznaczeniem faz spalania odpowiedzialnych za kontrolę emisji NO_x i PM

Czas od chwili wtrysku paliwa do rozpoczęcia spalania (opóźnienie zapłonu) zależy od właściwości zapłonowych oleju napędowego, lepkości, zdolności do odparowania, składu frakcyjnego paliwa. Proces spalania kinetycznego oleju napędowego wtrysniętego do komory spalania w okresie opóźnienia zapłonu związany jest z brakiem czasu na wymieszanie paliwa z powietrzem. Konsekwencją tego jest powstawanie lokalnych stref z wartościami nadmiaru współczynnika powietrza, co sprzyja niskiej emisji cząstek stałych, tlenku węgla i niespalonych węglowodorów. Jednocześnie zapłon mieszaniny paliwo-powietrze powoduje dynamiczny proces spalania z dużą prędkością, wzrost ciśnienia i temperatury w komorze spalania, lecz przyczynia się też do tworzenia tlenków azotu i emisji hałasu. Po okresie kinetycznego spalania następuje okres spalania dyfuzyjnego. Szybkość wywiązywania ciepła w okresie spalania dyfuzyjnego zależy głównie od intensywności procesu tworzenia mieszaniny paliwowo-powietrznej, na który wpływ mają mikroewaporacja, procesy dyfuzyjne, turbulencja oraz właściwości paliwa [86].

Rysunek 16 przedstawia zaproponowany przez Kamimoto i Bae przebieg procesu spalania kinetycznego i dyfuzyjnego mieszanki paliwowo-powietrznej (niezależny od czasu) w postaci diagramu składu mieszanki paliwo-powietrze określonej współczynnikiem stechiometrii Φ – temperatura adiabatyczna płomienia (Φ -T) [87, 88].

Diagram Φ -T obejmuje obszar tworzenia się cząstek stałych (PM) zaznaczony kolorem żółtym oraz obszar powstawania tlenków azotu (NO_x) zaznaczony kolorem zielonym. Obszar w kolorze popielatym na diagramie Φ -T przedstawia przebieg procesu spalania w konwencjonalnym silniku o zapłonie samoczynnym z wtryskiem bezpośrednim wyznaczonym przez Kitamurę, który przebadał wpływ składu paliwa na tworzenie się sadzy (cząstek stałych) i tlenków azotu w zależności od składu mieszanki paliwo-powietrze (Φ)-temperatura. Emisję sadzy zaobserwował przy $\Phi > 2$ i temperaturze płomienia od 1600°K do 2500°K , natomiast tworzenie tlenków azotu następowało w temperaturze wyższej niż 2200°K przy współczynniku stechiometrii $\Phi < 2$ [89].

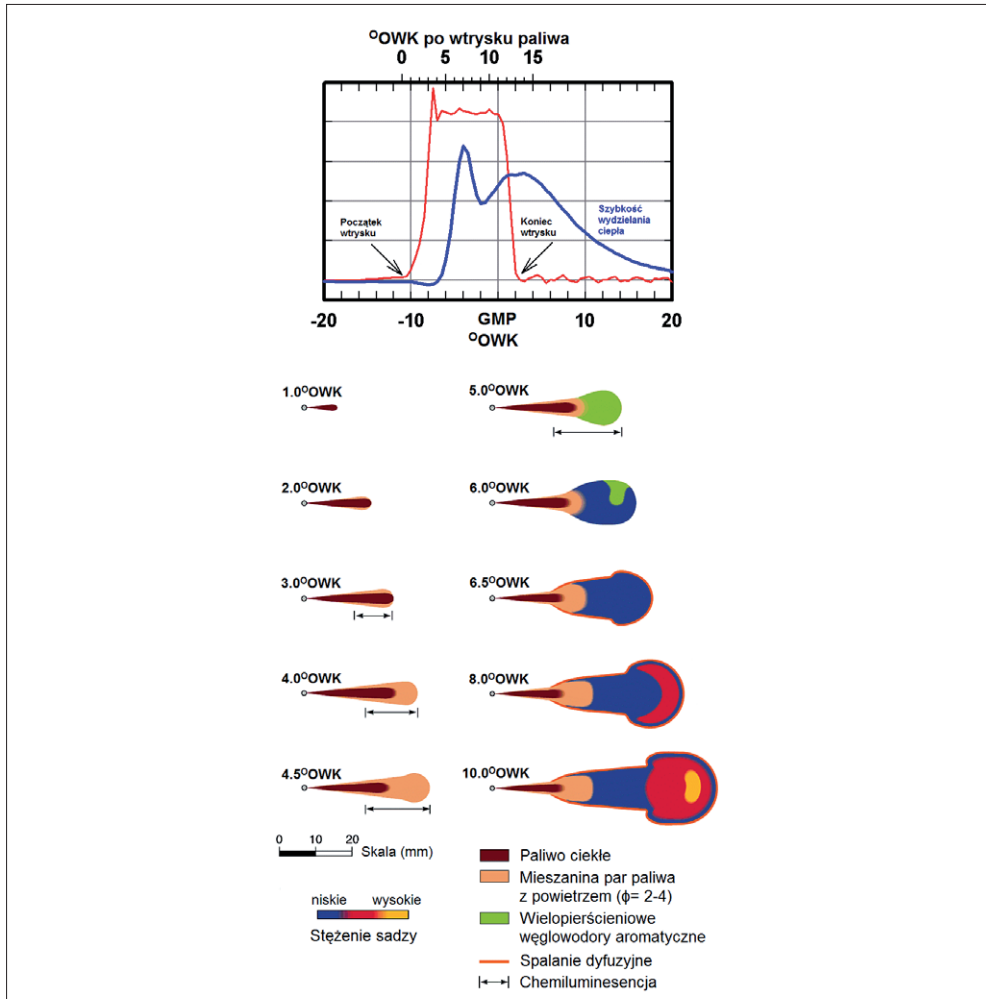


Rys. 16. Diagram Φ -T przebiegu procesu spalania w silniku o zapłonie samoczynnym

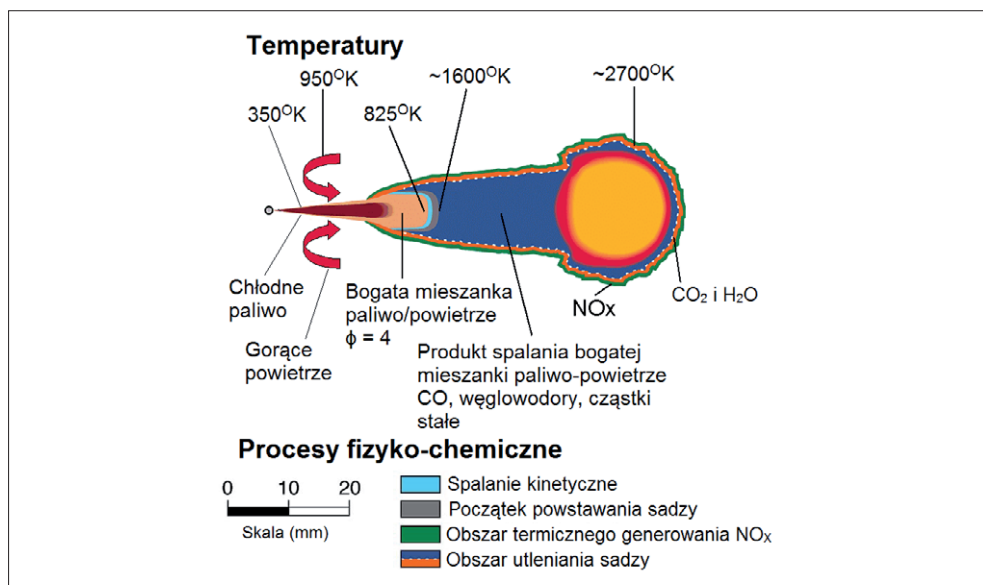
Ciągła linia koloru czerwonego przedstawia typowy przebieg (Φ -T) procesu spalania strugi paliwa w stanie quasi-ustalonym (we współrzędnych Φ -T), począwszy od wtrysku paliwa do fazy dopalania. Wtrysnięte paliwo do komory spalania miesza się z powietrzem do momentu osiągnięcia temperatury samozapłonu (B). Odcinek B-C przedstawia fazę spalania kinetycznego, a odcinek C-D – fazę spalania dyfuzyjnego. Odcinek D-E oznacza fazę dopalania w obszarze $\Phi < 1$. Po prawej stronie diagramu Φ -T przedstawiono model palącej się strugi paliwa w stanie quasi-ustalonym opracowany przez Deca na podstawie pomiarów z użyciem techniki laserowej [90]. Kolorem ciemnoszarym zaznaczono strugę ciekłego paliwa, kolorem jasnoszarym – bogatą mieszkankę paliwo-powietrze ($\Phi = 4$), kolorem niebieskim – spalanie kinetyczne bogatej mieszanki, kolorem zielonym – początek tworzenia sadzy, kolorem żółtym – spalanie dyfuzyjne w wirze czołowym w fazie spalania dyfuzyjnego, kolorem czerwonym zaznaczono wysokotemperaturowy obszar tworzenia i aglomeracji cząstek sadzy. Czerwone obrzeże palącej się strugi oznacza strefę utleniania cząstek sadzy, pomarańczowe obrzeże określa fazę spalania dyfuzyjnego, jasnoniebieskie obrzeże – strefę tworzenia termicznego NO_x .

Przedstawiony na rysunku 17 koncepcyjny model mechanizmu spalania strugi paliwa w silniku o zapłonie samoczynnym, opracowany przez Deca i współpracowników z użyciem techniki optycznej i laserowej, ilustruje rozwój procesu spalania strugi paliwa w postaci sekwencji przebiegu zjawisk, począwszy od wtrysku paliwa aż do jego zakończenia w czasie mierzonym kątem obrotu wału korbowego. 0° OWK oznacza $-11,0^\circ$ OWK przed górnym, „martwym” położeniem tłoka. Przy kącie $1,0^\circ$ OWK po wtrysku paliwa występuje tylko ciekła struga paliwa. Przy kącie od $2,0^\circ$ OWK do $3,0^\circ$ OWK po wtrysku paliwa ciekła struga paliwa osiąga maksymalny zasięg i zaczyna odparowywać. Przy kącie $4,0^\circ$ OWK po wtrysku paliwa przed ciekłą strugą tworzy się mieszanina paliwowa-powietrzna, a przy $4,5^\circ$ OWK – bogata mieszanina paliwa z powietrzem, która przy $\Phi = 2-4$ tworzy wir czołowy. Przy kącie $5,0^\circ$ OWK po wtrysku paliwa temperatura w wirze czołowym strugi i bogatej mieszanki paliwo-powietrze osiąga wartość 750°K i rozpoczyna się proces spalania kinetycznego z powstawaniem wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) w czołowym strumieniu mieszanki. Przy kącie $6,0^\circ$ OWK po wtrysku paliwa temperatura bogatej mieszanki paliwo-powietrze wzrasta od 825°K do $1600-1700^\circ\text{K}$, generując oprócz WWA cząstki stałe sadzy, tlenek węgla i niespalone węglowodory. Przy kącie $6,5^\circ$ OWK po wtrysku paliwa tworzy się turbulentny płomień dyfuzyjny na obrzeżach płonącej strugi, pomiędzy częściowo utlenionymi produktami bogatej mieszanki paliwowo-powietrznej a powietrzem otaczającym, którego temperatura wynosi około 2700°K . Jednocześnie rozpoczyna się faza spalania dyfuzyjnego kontrolowanego mieszaniami oraz proces utleniania sadzy. Przy kącie $8,0^\circ$ OWK wewnątrz czołowego wiru zwiększa się koncentracja cząstek stałych sadzy,

jednocześnie płomień dyfuzyjny nadal jest cienką podwójną warstwą pomiędzy palącą się strugą paliwa a otaczającym ją powietrzem o wysokiej temperaturze. Przy kącie $10,0^\circ$ OWK po wtrysku paliwa płonąca struga paliwa osiąga stan quasi-ustalony, w którym utworzony w czołowej części strugi wir zwiększa stężenie cząstek sadzy, jak również powoduje ich aglomerację do cząstek o średnicy od 30 do 50 nm.



Rys. 17. Schematyczny przebieg wtrysku paliwa na podstawie pomiarów z użyciem techniki laserowej [90]



Rys. 18. Konceptyjny model procesu spalania strugi paliwa w silniku o zapłonie samoczynnym z bezpośrednim wtryskiem według Deca i Flynna

Rysunek 18 przedstawia zintegrowany model procesu spalania strugi paliwa, począwszy od wtrysku paliwa do końca wtrysku, z zaznaczeniem kinetyki zachodzących procesów chemicznych i rozkładu temperatury [90, 91].

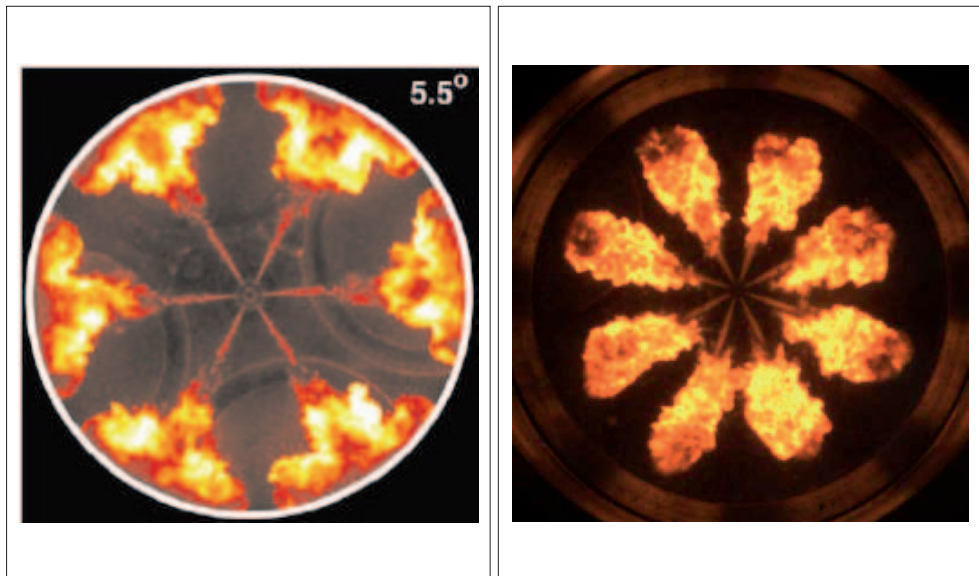
Szczegółowy opis koncepcyjnego modelu potwierdzonego szczegółowymi badaniami z użyciem różnych technik przedstawiono w pracach [87–95].

Paliwo o temperaturze 350°K, wtrysnięte do komory spalania, miesza się z gorącym powietrzem (950°K) i odparowuje, tworząc bogatą mieszankę paliwo–powietrze ($\Phi = 4$). Cząsteczki paliwa ulegają w obecności tlenu rozkładowi, generując wolne rodniki OH[•], które w wysokiej temperaturze inicjują samozapłon paliwa. Samozapłon mieszaniny paliwo–powietrze powoduje gwałtowne, niekontrolowane spalanie paliwa, wyzwalając w krótkim czasie dużą ilość ciepła. Zużyty w tej fazie spalania tlen tworzy CO i produkty niecałkowitego spalania. W wyniku wysokiej temperatury (1600°K) i braku należytej ilości tlenu ($\Phi = 2\div 3$) w mieszance paliwo–powietrze w tej fazie procesu spalania następuje piroliza paliwa do nienasyconych węglowodorów i acetylenu będących prekursorami poliacetylenów oraz wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, które lokalnie tworzą małe cząstki zwane zarodkami sadzy o średnicy od 1,5 do 2,0 nm [96, 97].

Produkty spalania kinetycznego bogatej mieszanki paliwo–powietrze transportowane są na zewnątrz, gdzie na obrzeżach płonącej strugi dostępny tlen tworzy płomień dyfuzyjny, osiągając temperaturę 2700°K przy współczynniku stechiometrii (Φ) równym około 0,7–1. Ciepło generowane podczas kontrolowanego utleniania powoduje skrócenie strugi ciekłego paliwa i przesunięcie płomienia do wtryskiwacza. Odległość od dyfuzyjnego płomienia do wtryskiwacza nazywana jest *Flame Lift-off Length* (FLoL) – długością oderwanego płomienia [98].

Wartość FLoL odpowiada za dostarczenie większej ilości tlenu do strugi ciekłego paliwa w tworzonej mieszance paliwowo-powietrznej oraz wpływa na proces tworzenia i utleniania sadzy. Wpływ długości oderwanego płomienia na ilość tworzonej sadzy w silnikach z zapłonem samoczynnym z bezpośrednim wtryskiem jest przedmiotem wielu publikacji [99–102].

Na rysunku 19 przedstawiono fotografię rozwoju płomienia w konwencjonalnym silniku o zapłonie samoczynnym z bezpośrednim wtryskiem w fazie spalania kinetycznego przy kącie 5,5° OWK po wtrysku paliwa. Po prawej stronie znajduje się ilustracja płomienia dyfuzyjnego z widoczną długością oderwanego płomienia [103].



Rys. 19. Fotografie rozwoju płomienia w konwencjonalnym silniku o zapłonie samoczynnym z bezpośrednim wtryskiem [103]

2.1.6 Wpływ właściwości fizykochemicznych oleju napędowego na proces tworzenia mieszanki paliwowo-powietrznej i spalania

Proces spalania oleju napędowego w silniku o zapłonie samoczynnym jest sekwencją wielu następujących szybkozmiennych procesów fizycznych i chemicznych zachodzących w komorze spalania zależnych od wielu czynników, takich jak:

- konstrukcja układu dolotowego i komory spalania;
- konstrukcja układu wtryskowego i rodzaju wtryskiwacza;
- recyrkulacja spalin i charakterystyki doładowania;
- charakterystyka wtrysku i rozpylania, w tym ciśnienia wtrysku, czasu wtrysku, szybkości wtrysku, zasięgu strugi paliwa, kąta wierzchołkowego strugi, rozkładu średniej średnicy kropel Sautera, kawitacji wtryskiwanego paliwa [104];
- właściwości fizykochemiczne paliwa, czyli gęstość, lepkość dynamiczna, napięcie powierzchniowe i międzyfazowe, prężność par, ciepło parowania i ciepło spalania, przewodność cieplna, stałe dyfuzji, parametry rozpuszczalności, właściwości smarne, stabilność termooksydacyjna i skłonność do zanieczyszczeń wtryskiwaczy [105, 106].

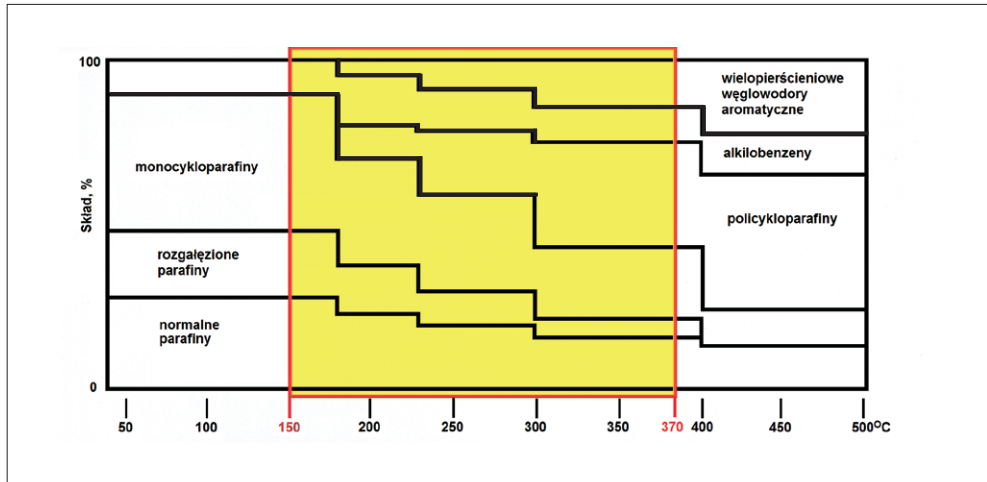
Jakość rozpylania paliwa i średnia średnica kropli rozpylonego paliwa jest funkcją czterech liczb podobieństwa Webera, Laplace'a lub Ohnesorge'a oraz stosunku gęstości i lepkości dynamicznej paliwa do gęstości i lepkości dynamicznej ośrodka gazowego (ładunku powietrza) [107].

Olej napędowy pochodzący z rafinacji produktów ropy naftowej, określane jako średnie destylaty, to mieszanina węglowodorów zawierająca od 10 do 20 atomów węgla o temperaturze wrzenia od 150°C do 370°C. Średnie destylaty stanowią produkty, które mają wyższy zakres wrzenia niż benzyny, są otrzymywane z destylacji frakcyjnej ropy naftowej lub ze strumieni pochodzących z innych procesów rafineryjnych i składają się z normalnych parafin (n-alkanów o prostych łańcuchach), izoparafin (rozgałęzionych alkanów), olefin (alkenów z wiązaniem podwójnym), monocykloparafin, policykloparafin (dicykloparafin, tricykloparafin) zwanych również naftenami, alkiloaromatów (alkilobenzenów i alkilonaftalenów) oraz wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych [108, 109].

Przykład składu strukturalno-grupowego oleju napędowego o zakresie temperatury wrzenia od 150°C do 370°C przedstawiono na rysunku 20.

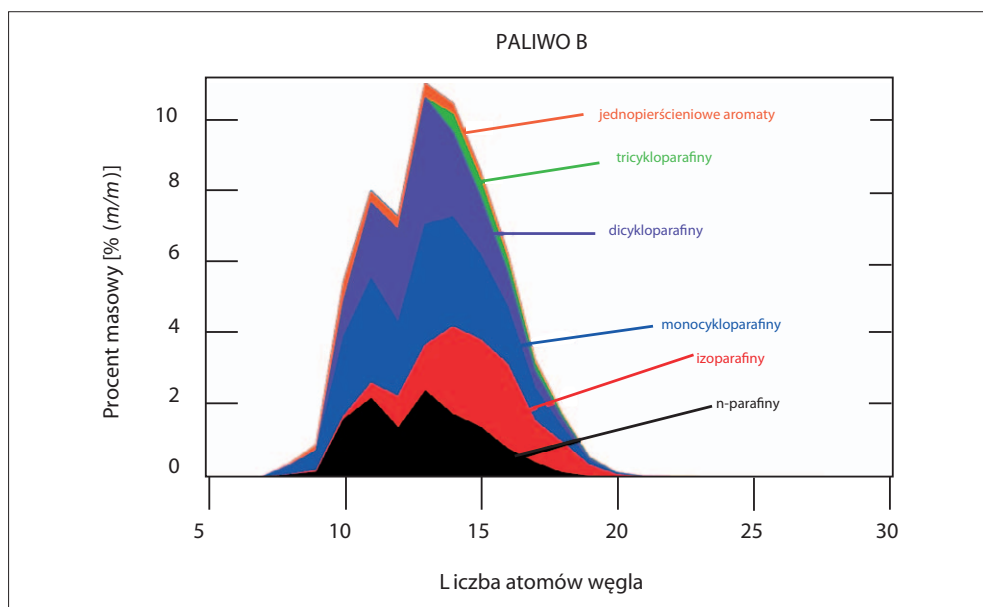
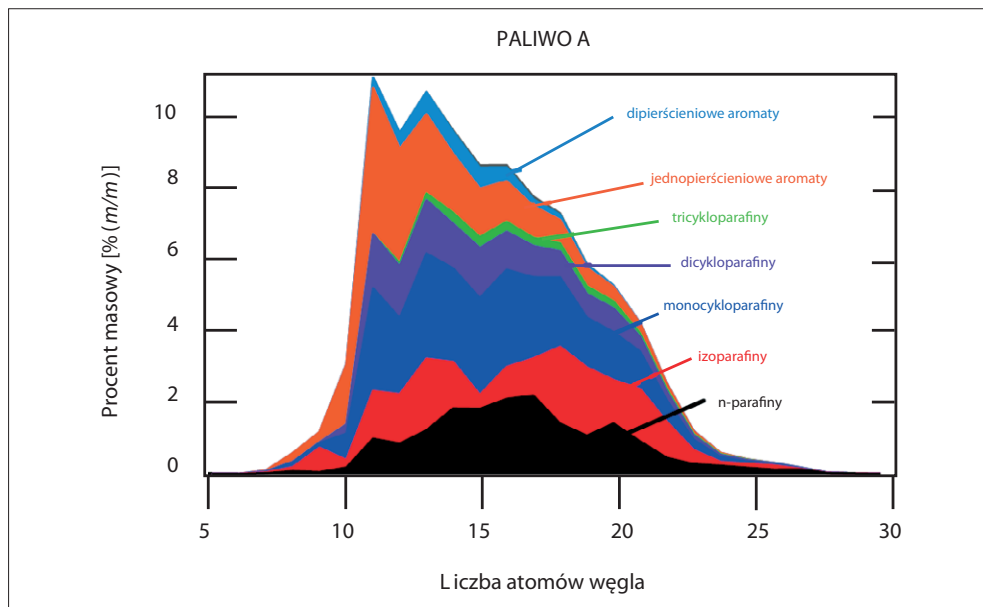
Rysunek 21 przedstawia natomiast skład grupowo-strukturalny w funkcji liczby atomów poszczególnych węglowodorów w oparciu o szczegółowe badania analityczne trzech

różnych olejów napędowych dostępnych na rynku. Paliwo B zawiera znacznie wyższy poziom cykloparafin niż paliwa A i C, a paliwo C zawiera znacznie więcej aromatów [110].

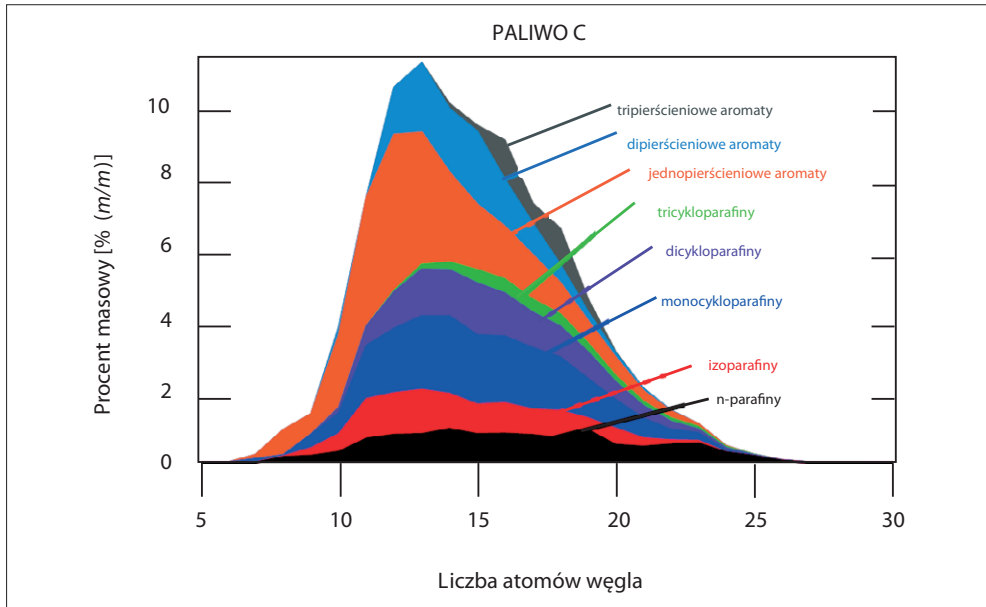


Rys. 20. Skład strukturalno-grupowy oleju napędowego o zakresie temperatury wrzenia od 150°C do 370°C według [108]

Typowy olej napędowy zawiera hydroodsiarczony lekki olej napędowy (LON), hydroodsiarczony średni olej napędowy (SON), hydroodsiarczony ciężki olej napędowy (CON), hydroodsiarczoną naftę, frakcję oleju napędowego z krakingu katalitycznego oraz frakcję oleju napędowego z hydrokrakingu. Komponowanie oleju napędowego z poszczególnych strumieni i jego skład strukturalno-grupowy uzależniony jest od konfiguracji technologicznej oraz zaawansowania technologicznego rafinerii ropy wyrażonych wskaźnikami kompleksowości Nelsona – *Nelson's Complexity Index* (NCI) [111]. Wskaźnik zaawansowania technologicznego Nelsona przypisuje współczynnik zaawansowania technologicznego dla każdej instalacji procesowej w oparciu o złożoność procesu technologicznego i koszty w porównaniu do instalacji destylacji ropy naftowej, której przypisany jest współczynnik zaawansowania technologicznego równy 1,0. Rafinerie o zaawansowaniu technologicznym wyrażonym NCI równym 10 są dziesięciokrotnie bardziej zaawansowane technologicznie niż rafinerie destylujące ropę naftową o tej samej zdolności produkcyjnej [111]. Przykładowy schemat rafinerii o wskaźniku zaawansowania technologicznego Nelsona równym 12 przedstawiono na rysunku 22 [112].



Rys. 21., cz. I. Szczegółowa analiza węglowodorów trzech handlowych olejów napędowych w funkcji struktury cząsteczki [110]

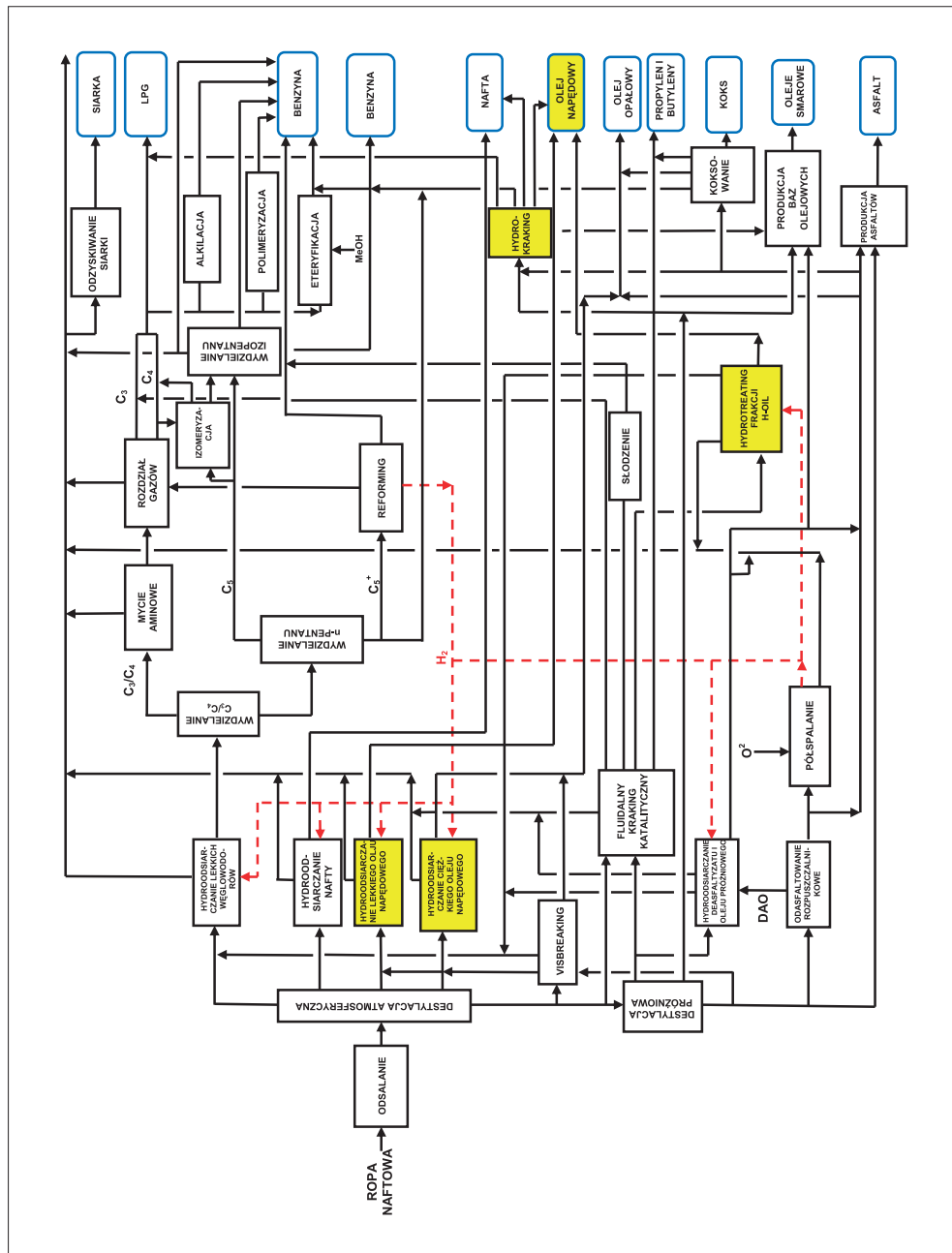


Rys. 21., cz. II. Szczegółowa analiza węglowodorów trzech handlowych olejów napędowych w funkcji struktury cząsteczki [110]

Rozwój przemysłu motoryzacyjnego i jego globalizacja doprowadziły do harmonizacji jakości paliw silnikowych. Europejskie Stowarzyszenie Producentów Samochodów (ACEA), w porozumieniu ze Związkiem Producentów Samochodów (ALLIANCE), Stowarzyszeniem Producentów Silników (EMA) i Stowarzyszeniem Japońskich Producentów Samochodów (JAMA), wydało w 1998 r. po raz pierwszy Światową Kartę Paliw (*Worldwide Fuel Charter*), w której przedstawiono cztery kategorie paliw zarówno dla benzyny silnikowej, jak i oleju napędowego. Sygnatariuszami Światowej Karty Paliw jest większość światowych producentów silników i samochodów. Ostatnie, piąte wydanie Karty pochodzi z września 2013 r. [113].

Olej napędowy, opisany w Światowej Karcie Paliw (wydanie piąte), jest klasyfikowany według pięciu kategorii, które zalecane są do stosowania dla silników z zapłonem samoczynnym spełniających określone wymagania ekologiczne:

- KATEGORIA 1 Paliwa dla pojazdów o minimalnych wymaganiach odnośnie emisji spalin, spełniające wymagania norm emisji spalin USA poziom 0 i Euro 1;



Rys. 22. Schemat rafinerii o wskaźniku zaawansowania technologicznego Nelsona 12 [112]

- KATEGORIA 2 Paliwa dla pojazdów spełniających wymagania norm emisji spalin USA poziom 1 oraz Euro 2/II, Euro 3/III lub innych równoważnych norm emisji;
- KATEGORIA 3 Paliwa dla pojazdów spełniających wymagania norm o niskiej emisji spalin dla USA – *Low Emission Vehicle* (LEV) i dla pojazdów spełniających wymagania niskich i ultraniskich emisji spalin w stanie Kalifornia (Kalifornia LEV i ULEV) oraz Euro 4/IV, a także wymagania norm emisji Japonii JP 2005 lub innych równoważnych norm emisji;
- KATEGORIA 4 Paliwa dla pojazdów spełniających wymagania norm emisji uwzględniających technologię obniżającą emisję NO_x i cząstek stałych dla USA poziom 2, USA poziom 3 (czasowo) lub USA 2007/2010 dla silników silnie obciążonych i USA poziom 4 dla pojazdów pozadrogowych, a także wymagania normy emisji spalin w stanie Kalifornia LEV II, norm emisji spalin Euro 4/IV, Euro 5/V, Euro 6/VI, JP 2009 lub innych równoważnych norm emisji;
- KATEGORIA 5 Paliwa dla pojazdów spełniających wymagania norm emisji kategorii 4 i dodatkowo rygorystyczne wymagania norm emisji spalin i zużycia paliwa według USA 2017 dla silników lekko obciążonych i silników silnie obciążonych oraz przepisy dotyczące emisji spalin i oszczędności paliwa w stanie Kalifornia (LEV III FE) lub wymagania innych równoważnych norm emisji.

Wymagania dla oleju napędowego kategorii 4, według Światowej Karty Paliw (wydanie piąte) z września 2013 r., dla pojazdów spełniających wymagania norm emisji Euro 4/IV, Euro 5/V i Euro 6/IV przedstawiono w tabeli 5.

Tabela 5. Olej napędowy – kategoria 4. Wymagania Światowej Karty Paliw, edycja V, wrzesień 2013 r.

Oznaczana cecha	Jednostki	Wartość		Metoda badań
		Minimalna	Maksymalna	
Liczba cetanowa	–	55,0	–	ISO 5165 ASTM D 613
Indeks cetanowy	–	55,0 (52,0)	–	ISO 4264 ASTM D 4737
Gęstość w temperaturze 15°C	[kg/m ³]	820	840	ISO 3675 ASTM D 4052 ISO 12185
Lepkość kinematyczna w temperaturze 40°C	[mm ² /s]	2,0	4,0	ISO 3104 ASTM D 445
Zawartość siarki	[mg/kg]	–	10,0	ISO 20846 ASTM D 5453 ISO 20884 ASTM D 2622
Śladowa zawartość metali	[mg/kg]	–	poniżej 1 lub poniżej granicy wykrywalności	ICP zmodyfikowany ASTM D 7111
Zawartość węglowodorów aromatycznych	[% (m/m)]	–	15,0	EN 12916 ASTM D 5186
Zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (di- i tripierścieniowych)	[% (m/m)]	–	2,0	
Temperatura oddestylowania 90% objętości	[°C]	–	320	ISO 3405 ASTM D 86 ISO 3924
Temperatura oddestylowania 95% objętości	[°C]	–	340	
Punkt końcowy destylacji	[°C]	–	350	
Temperatura zapłonu	[°C]	55	–	ISO 2719 ASTM D 93
Pozostałość po koksowaniu	[% (m/m)]	–	0,20	ISO 10370 ASTM D 4530

Oznaczana cecha	Jednostki	Wartość		Metoda badań
		Minimalna	Maksymalna	
Temperatura zablokowania zimnego filtra (CFPP) lub Niskotemperaturowy test płynięcia (LTFT) lub Temperatura mętnienia (CP)	[°C]		w zależności od warunków klimatycznych	EN 116 IP 309 ASTM D 6371 ASTM D 4539 ISO 3015 ASTM D 2500 ASTM D 5771 ASTM D 5772 ASTM D 5773
Zawartość wody	[mg/kg]	–	200	ISO 12937 ASTM D 6304
Odporność na utlenianie, metoda 1 Odporność na utlenianie, metoda 2a (zmodyfikowany Rancimat) Odporność na utlenianie, metoda 2b (przyrost liczby kwasowej) Odporność na utlenianie, metoda 2c (PetrOxy)	[g/m ³] [h] [mg KOH/g] [min]	– 35 – 65	25 0,12	ISO 12205 ASTM D 2274 EN 15751 zmodyfikowane ASTM D 2274 ASTM D 664 EN 16091
Właściwości przeciwpienne: – objętość piany – czas zaniku piany	[ml] [s]	– –	100 15	NFM 07-075 NFM 07-075
Skażenie mikrobiologiczne	–	–	brak	NF M 07-070 IP 385
Zawartość estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME)	[% (V/V)]	–	5	EN 14078 ASTM D 7371
Zawartość innych biopaliw	[% (V/V)]	Dostępne paliwo rynkowe musi spełniać wymagane specyfikacje		
Zawartość etanolu/metanolu	[% (V/V)]		poniżej granicy oznaczalności	zmodyfikowany ASTM D 4815
Liczba kwasowa	[mg KOH/g]		0,08	ISO 6618 ASTM D 664

Oznaczana cecha	Jednostki	Wartość		Metoda badań
		Minimalna	Maksymalna	
Badanie działania korodującego na trzpie- niach stalowych	–	–	lekka korozja	ASTM D 665A
Badanie działania korodującego na miedzi	ocena	–	klasa 1	ISO 2160 ASTM D 130
Pozostałość po spopieleniu	[% (m/m)]	–	0,001	ISO 6245 ASTM D 482
Całkowita zawartość zanieczyszczeń stałych: – dla paliwa niezawierającego FAME – dla paliwa zawierającego FAME	[mg/L (mg/ kg)]		10 10	EN 12662 [mg/kg] ASTM D 6217 [mg/L] ASTM D 7321 [mg/L]
Skład granulometryczny zanieczyszczeń stałych	oznaczenie kodowe		18/16/13 brak cząstek stałych w ml	ISO4406 ASTM D 7619 ISO 4407 ISO 11500
Wygląd	Jasny, klarowny, wolny od zanieczyszczeń i wody			
Czystość wtryskiwaczy, metoda 1	[% spadku przepływu powietrza]	–	85	CEC (PF-023) TBA
Czystość wtryskiwaczy, metoda 2	[% straty mocy]	–	2	CEC-F-098
Smarność (HFRR skorygowana średnica śladu zużycia w temperaturze 60°C)	[mikron]	–	400	ISO 12156-1.3 ASTM D 6079 CEC F-06-A ASTM D 7688

Uwagi ogólne:

Jeżeli nie dysponuje się znormalizowanym silnikiem testowym do określenia liczb cetanowych, a olej napędowy nie zawiera dodatków zwiększających liczbę cetanową, dopuszcza się wyznaczenie indeksu cetanowego. Jeżeli olej napędowy zawiera dodatki poprawiające właściwości samozapłonowe, szacunkowa liczba cetanowa musi być wyższa lub równoważna wartości podanej w specyfikacji, a indeks cetanowy – wyższy lub równoważny wartości liczbowej podanej w nawiasie.

Przy temperaturze otoczenia poniżej -30°C minimalny limit gęstości może wynosić 800 kg/m^3 . Ze względu na ochronę środowiska zaleca się obniżenie gęstości do 815 kg/m^3 .

Przy temperaturze otoczenia poniżej -30°C lepkość kinematyczna może być obniżona do $1,5\text{ mm}^2/\text{s}$, a dla temperatury otoczenia poniżej -40°C dopuszcza się obniżenie lepkości kinematycznej do $1,3\text{ mm}^2/\text{s}$.

Zawartość śladowych ilości metali (Cu, Fe, Mn, Na, P, Pb, Si, Zn i innych) powinna wynosić poniżej 1 mg/kg lub poniżej granicy wykrywalności. Innym niepożądanym pierwiastkiem jest chlor.

Wymagane jest określenie tylko T_{90} lub T_{95} , a nie obu parametrów.

Temperatura blokady zimnego filtra (CFPP) powinna być niższa o 10°C od temperatury mętnienia oleju napędowego.

Metody oznaczania odporności na utlenianie 2a i 2b zaleca się stosować do paliw zawierających FAME. Wyniki uzyskane w metodzie 2c korelują z danymi otrzymanymi dla paliw zawierających FAME.

Dopuszcza się alternatywne metody badań skażenia mikrobiologicznego wykazujące brak mikroorganizmów w badanym paliwie.

Dopuszcza się dodawanie do oleju napędowego tylko FAME o właściwościach zgodnych z wymaganiami norm EN 14214 i ASTM D 6751 lub norm równoważnych. Jeżeli wykorzystuje się FAME jako samoistne paliwo oznaczone B100, wówczas zaleca się stosowanie wytycznych do Biodiesla („*Biodiesel Guidelines*”) opublikowanych przez Komitet Światowej Karty Paliw 2 marca 2009 r. B100 powinno być sprzedawane z oddzielnymi, odpowiednio oznakowanymi dystrybutorów.

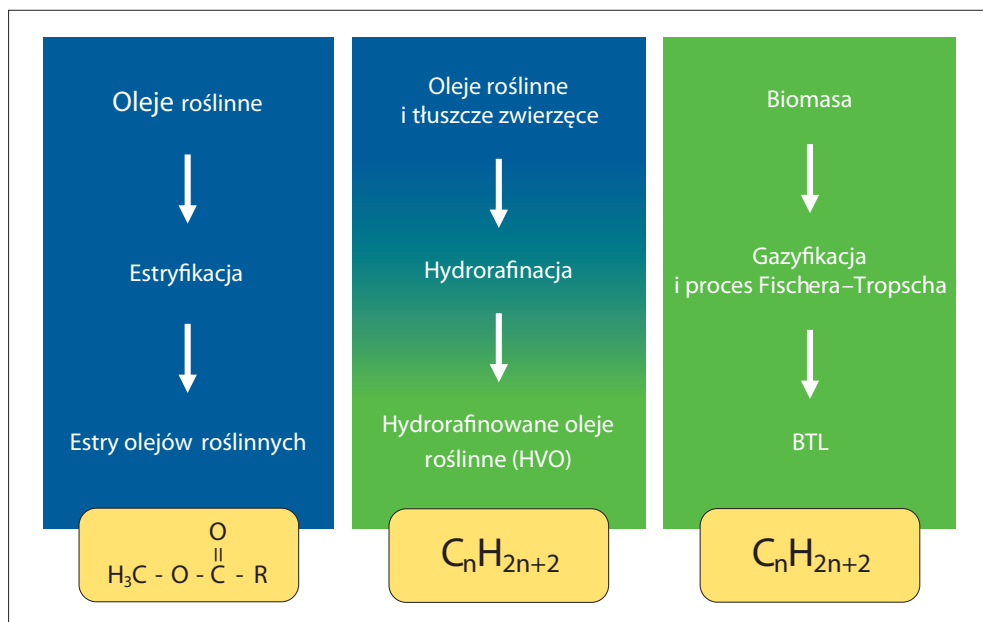
Jako inne biopaliwa dopuszcza się do stosowania oleje roślinne hydrorafinowane i tłuszcze zwierzęce (*Hydrotreated Vegetable Oil* – HVO) i ciekłe paliwa wyprodukowane z biomasy (*Biomass to Liquid* – BTL). Paliwa zawierające jako komponenty HVO i BTL powinno spełniać wszystkie wymagane specyfikacje.

Zawartość etanolu lub metanolu powinna być na poziomie poniżej granicy wykrywalności zastosowanej metody badawczej.

Limity popiołu i metoda badań są poddawane przeglądowi, aby zapewnić trwałość filtrów cząstek stałych – *Diesel Particulate Filter* (DPF).

Do roku 2020 przewiduje się dalszy wzrost udziału biopaliw i biokomponentów w paliwach przeznaczonych dla potrzeb transportu, przy czym będą to nie tylko paliwa pierwszej generacji pochodzące z transestryfikacji olejów roślinnych *Vegetable Oil Esters* (VOE), jak obecnie powszechnie stosowane estry metylowe kwasów tłuszczowych *Fatty Acid Methyl Esters* (FAME), lecz paliwa drugiej generacji pochodzące z hydrrafinacji olejów roślinnych i tłuszczów zwierzęcych (HVO), których technologia produkcji jest dostępna od paru lat na rynku firmy Neste Oil (NExBTL), i paliwa ciekłe produkowane z biomasy (BTL) poprzez gazyfikację biomasy i bioodpadów do gazu syntezowego i syntezę węglowodorów metodą Fischera–Tropscha [114, 115, 116].

Zarówno hydrrafinacja olejów roślinnych i tłuszczów zwierzęcych, jak i zgazowanie biomasy połączone z procesem Fischera–Tropscha pozwalają produkować wysokiej jakości parafinowy olej napędowy o zawartości parafin od 98,5% do 99,0% (*m/m*), pozbawiony całkowicie siarki, azotu, tlenu, olefin, aromatów i wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, będących prekursorami cząstek stałych powstających w czasie spalania mieszanki paliwowo-powietrznej. Na rysunku 23 pokazano alternatywne drogi produkcji odnawialnych paliw z biomasy i ich końcowe produkty.



Rys. 23. Alternatywne drogi produkcji z biomasy odnawialnych paliw i ich końcowe produkty

W celu ograniczenia kosztów eksploatacji pojazdów poprzez minimalizację zużycia paliwa oraz dalsze ograniczenia emisji toksycznych składników spalin Światowa Karta Paliw wprowadziła piątą kategorię paliw (olejów napędowych) z myślą o spełnieniu po roku 2017 nowych federalnych zaostrzonych norm emisji spalin w Stanach Zjednoczonych (US 2007 LDFE) oraz w stanie Kalifornia (CA LEV III). W oleju napędowym piątej kategorii, według Światowej Karty Paliw, dopuszczono do stosowania tylko HVO i BTL jako komponenty odnawialne w mieszaninie z konwencjonalnym olejem napędowym produkowanym w rafineriach ropy.

Wymagania dla oleju napędowego kategorii 5, według Światowej Karty Paliw (wydanie piąte) z września 2013 r., dla pojazdów spełniających wymagania norm emisji kategorii 4 i dodatkowo rygorystyczne wymagania norm emisji spalin i zużycia paliwa według wymagań federalnych US 2017 LDFE i CA LEV III przedstawiono w tabeli 6.

Tabela 6. Olej napędowy – kategoria 5. Wymagania Światowej Karty Paliw, edycja V, wrzesień 2013 r.

Oznaczana cecha	Jednostki	Wartość		Metoda badań
		Minimalna	Maksymalna	
Liczba cetanowa	–	55,0	–	ISO 5165 ASTM D 613
Indeks cetanowy	–	55,0 (52,0)	–	ISO 4264 ASTM D 4737
Gęstość w temperaturze 15°C	[kg/m ³]	820	840	ISO 3675 ASTM D 4052 ISO 12185
Lepkość kinematyczna w temperaturze 40°C	[mm ² /s]	2,0	4,0	ISO 3104 ASTM D 445
Zawartość siarki	[mg/kg]	–	10,0	ISO 20846 ASTM D 5453 ISO 20884 ASTM D 2622
Śladowa zawartość metali	[mg/kg]	–	poniżej 1 lub poniżej granicy oznaczalności	ICP zmodyfikowany ASTM D 7111

Oznaczana cecha	Jednostki	Wartość		Metoda badań
		Minimalna	Maksymalna	
Zawartość węglowodorów aromatycznych	[% (m/m)]	–	15,0	EN 12916 ASTM D 5186
Zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych(di- i tripierścieniowych)	[% (m/m)]	–	2,0	
Temperatura oddestylowania 90% objętości	[°C]	–	320	ISO 3405 ASTM D 86 ISO 3924
Temperatura oddestylowania 95% objętości	[°C]	–	340	
Punkt końcowy destylacji	[°C]	–	350	
Temperatura zapłonu	[°C]	55		ISO 2719 ASTM D 93
Pozostałość po koksowaniu	[% (m/m)]	–	0,20	ISO 10370 ASTM D 4530
Temperatura zablokowania zimnego filtra (CFPP) lub Niskotemperaturowy test płynięcia (LTFT) lub Temperatura mętnienia (CP)	[°C]		w zależności od warunków klimatycznych	EN 116 IP 309 ASTM D 6371 ASTM D 4539 ISO 3015 ASTM D 2500 ASTM D 5771 ASTM D 5772 ASTM D 5773
Zawartość wody	[mg/kg]	–	200	ISO 12937 ASTM D 6304
Odporność na utlenianie, metoda 1 Odporność na utlenianie, metoda 2a (zmodyfikowany Rancimat)	[g/m ³] [h]	– 35	25	ISO 12205 ASTM D 2274 EN 15751
Właściwości przeciwpienne: – objętość piany – czas zaniku piany	[ml] [s]	– –	100 15	NFM 07-075 NFM 07-075
Skażenie mikrobiologiczne	–	–	brak	NF M 07-070 IP 385
Zawartość estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME)	[% (V/V)]	–	poniżej granicy oznaczalności	EN 14078 ASTM D 7371

Oznaczana cecha	Jednostki	Wartość		Metoda badań
		Minimalna	Maksymalna	
Zawartość innych biopaliw	[% (V/V)]	Dostępne paliwo rynkowe musi spełniać wymagane specyfikacje		
Zawartość etanolu/metanolu	[% (V/V)]		poniżej granicy oznaczalności	zmodyfikowany ASTM D 4815
Liczba kwasowa	[mg KOH/g]		0,08	ISO 6618 ASTM D 664
Badanie działania korodującego na trzpieniach stalowych	–	–	lekka korozja	ASTM D 665A
Badanie działania korodującego na miedzi	ocena	–	klasa 1	ISO 2160 ASTM D 130
Pozostałość po spopieleniu	[% (m/m)]	–	0,001	ISO 6245 ASTM D 482
Całkowita zawartość zanieczyszczeń stałych: – dla paliwa niezawierającego FAME – dla paliwa zawierającego FAME	[mg/L (mg/kg)]		10 10	EN 12662 [mg/kg] ASTM D 6217 [mg/L] ASTM D 7321 [mg/L]
Skład granulometryczny zanieczyszczeń stałych	oznaczenie kodowe		18/16/13 brak cząstek stałych w ml	ISO4406 ASTM D 7619 ISO 4407 ISO 11500
Wygląd	Jasny, klarowny, wolny od zanieczyszczeń i wody			
Czystość wtryskiwaczy, metoda 1	[% spadku przepływu powietrza]	–	85	CEC (PF-023) TBA
Czystość wtryskiwaczy, metoda 2	[% straty mocy]	–	2	CEC-F-098
Smarność (HFRR skorygowana średnica śladu zużycia w temperaturze 60°C)	[mikron]	–	400	ISO 12156-1.3 ASTM D 6079 CEC F-06-A ASTM D 7688

Uwagi ogólne:

Jeżeli nie dysponuje się znormalizowanym silnikiem testowym do określenia liczb cetanowych, a olej napędowy nie zawiera dodatków zwiększających liczbę cetanową, dopuszcza się wyznaczenie indeksu cetanowego. Jeżeli olej napędowy zawiera dodatki poprawiające właściwości samozapłonowe, szacunkowa liczba cetanowa musi być wyższa lub równoważna wartości podanej w specyfikacji, a indeks cetanowy – wyższy lub równoważny wartości liczbowej podanej w nawiasie.

Przy temperaturze otoczenia poniżej -30°C minimalny limit gęstości może wynosić 800 kg/m^3 . Ze względu na ochronę środowiska zaleca się obniżenie gęstości do 815 kg/m^3 .

Przy temperaturze otoczenia poniżej -30°C lepkość kinematyczna może być obniżona do $1,5\text{ mm}^2/\text{s}$, a dla temperatury otoczenia poniżej -40°C dopuszcza się obniżenie lepkości kinematycznej do $1,3\text{ mm}^2/\text{s}$.

Zawartość śladowych ilości metali (Cu, Fe, Mn, Na, P, Pb, Si, Zn i innych) powinna wynosić poniżej 1 mg/kg lub poniżej granicy wykrywalności. Innym niepożądanym pierwiastkiem jest chlor.

Wymagane jest określenie tylko T_{90} lub T_{95} , a nie obu parametrów.

Temperatura blokady zimnego filtra (CFPP) powinna być niższa o 10°C od temperatury mętnienia oleju napędowego.

Metody oznaczania odporności na utlenianie 2a i 2b zaleca się stosować do paliw zawierających FAME. Wyniki uzyskane w metodzie 2c korelują z danymi otrzymanymi dla paliw zawierających FAME.

Dopuszcza się alternatywne metody badań skażenia mikrobiologicznego wykazujące brak mikroorganizmów w badanym paliwie.

Dopuszcza się dodawanie do oleju napędowego tylko FAME o właściwościach zgodnych z wymaganiami norm EN 14214 i ASTM D 6751 lub norm równoważnych. Jeżeli wykorzystuje się FAME jako samoistne paliwo oznaczone jako B100, to zaleca się stosowanie wytycznych do Biodiesla („*Biodiesel Guidelines*”) opublikowanych przez Komitet Światowej Karty Paliw 2 marca 2009 r. B100 powinno być sprzedawane z oddzielnych, odpowiednio oznakowanych dystrybutorów.

Jako inne biopaliwa dopuszcza się do stosowania hydrorafinowane oleje roślinne i tłuszcze zwierzęce (*Hydrotreated Vegetable Oil* – HVO) i ciekłe paliwa wyprodukowane z biomasy (*Biomass to Liquid* – BTL). Paliwa zawierające jako komponenty HVO i BTL powinny spełniać wszystkie wymagane specyfikacje.

Zawartość etanolu lub metanolu powinna być na poziomie poniżej granicy wykrywalności zastosowanej metody badawczej.

Limity popiołu i metoda badań są poddawane przeglądowi, aby zapewnić trwałość filtrów cząstek stałych – *Diesel Particulate Filter* (DPF).

Światowa Karta Paliw (WWFC 2013) dopuszcza w olejach napędowych 1, 2, 3 i 4 kategorii 5% (V/V) FAME pod warunkiem, że estry metylowe kwasów tłuszczowych spełniają wymagania określone w normach EN 14214, ASTM D 6751 lub innych równoważnych. Większy udział FAME – powyżej 5% (V/V) – w oleju napędowym o ultraniskiej zawartości siarki (ULSD), czyli poniżej 10 mg/kg (według WWFC 2013), stwarza wiele problemów technicznych w użytkowaniu takich paliw. Wynika to ze specyficznych właściwości FAME, zwanych również biodieslem, który:

- wykazuje niższą stabilność termooksydacyjną niż konwencjonalny olej napędowy, co prowadzi do szybszego utleniania mieszaniny olej napędowy–FAME i pojawienia się produktów utleniania niebezpiecznych dla prawidłowego funkcjonowania układu wtryskowego silnika;
- posiada gorsze właściwości płynności niskotemperaturowej powodujące wzrost lepkości i blokadę filtrów paliwowych; w celu złagodzenia tych problemów zaleca się stosowanie niskotemperaturowych modyfikatorów lepkości;
- posiada wysoką higroskopijność – powoduje to skłonność oleju napędowego do emulgowania, zawodnienia oleju napędowego w czasie magazynowania, co sprzyja skażeniu mikrobiologicznemu i korozji;
- wykazuje podwyższoną skłonność do koksowania końcówek rozpylaczy i powstawania wewnętrznych osadów we wtryskiwaczach, co wymaga stosowania odpowiednich dodatków detergentowych;
- negatywnie wpływa na uszczelnienia z kauczuku nitrylowego oraz stopy metali zawierające miedź, ołów, cynk, które w kontakcie z olejem napędowym przyspieszają utlenianie i tworzenie osadów blokujących filtry paliwowe i generujących zanieczyszczenia granulometryczne niebezpieczne dla zaawansowanych technologicznie wtryskiwaczy;
- wykazuje skłonność do rozpuszczania powłok lakierniczych stosowanych do ochrony powierzchni zewnętrznych pojazdów;
- wysoka zawartość FAME w oleju napędowym zwiększa poziom emisji NO_x w spalinach.

Europejscy producenci paliw i samochodów osiągnęli porozumienie pozwalające na stosowanie oleju napędowego z zawartością maksymalnie 7% (V/V) FAME. Charakterystyka wymaganych parametrów oraz ich dopuszczalnych wartości i metod badań dla tego paliwa została przyjęta przez CEN 28 grudnia 2009 r. i wydana w postaci normy europejskiej EN 590:2009+A1:2010 Automotive fuels – Diesel – Requirements and test methods.

Ze względów technicznych limit 7% (V/V) FAME w oleju napędowym został utrzymany w nowym wydaniu normy europejskiej EN 590:2013 Automotive fuels – Diesel – Requirements and test methods. Natomiast nie dotyczy on innych biokomponentów, takich jak: hydrorafinowane oleje roślinne, tłuszcze zwierzęce (HVO) oraz ciekłe produkty pochodzące z biomasy (BTL) i z gazu (GTL) otrzymywane w procesie Fischera–Tropscha, pod warunkiem że ostateczne paliwo spełnia wymagania norm EN 590:2013 i ASTM D 975:2014 Standard Specification for Diesel Fuel Oils. Równocześnie Europejski Komitet Normalizacyjny (CEN) opracował projekt europejskiej normy pr EN 15940 „Automotive fuels – Paraffinic diesel from synthesis or hydrotreatment – Requirements and test methods” obejmujący wymagania i metody badań dla tych paliw, wprowadzając dwie klasy parafinowego oleju napędowego [117]. Wymagania i metody badań dla parafinowego oleju napędowego klasy A (o minimalnej liczbie cetanowej 70,0) i klasy B (o minimalnej liczbie cetanowej 51,0) przedstawiono w tabeli 7.

Tabela 7. Wymagania i metody badań parafinowych olejów napędowych [117]

Oznaczana cecha	Jednostka	Wartości dla klasy A		Wartości dla klasy B		Metoda badań
		minimalna	maksymalna	minimalna	maksymalna	
Liczba cetanowa		70,0	–	51,0	–	EN ISO 5165 EN 15195
Gęstość w temperaturze 15°C	[kg/m ³]	765,0	800,0	780,0	810,0	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Temperatura zapłonu	[°C]	>55	–	>55	–	EN ISO 2719
Lepkość kinematyczna w 40°C	[mm ² /s]	2,00	4,50	2,00	4,50	EN ISO 3104
Skład frakcyjny do 250°C destyluje do 350°C destyluje 95% (V/V) destyluje do temperatury	[% (V/V)] [% (V/V)] [°C]	85 –	<65 360	85 –	<65 360	EN ISO 3405 EN ISO 3924
Smarność (HFRR skorygowana średnica śladu zużycia w temperaturze 60°C)	[µm]	–	460	–	460	EN ISO 12156-1

Oznaczana cecha	Jednostka	Wartości dla klasy A		Wartości dla klasy B		Metoda badań
		minimalna	maksymalna	minimalna	maksymalna	
Zawartość FAME	[% (V/V)]	–	7,0	–	7,0	EN 14078
Zawartość węglowodorów aromatycznych	[% (m/m)]	–	1,0	–	1,0	EN 12916 SIS 155116
Zawartość siarki	[mg/kg]	–	5,0	–	5,0	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Pozostałość po koksowaniu (w 10% pozostałości destylacji)	[% (m/m)]	–	0,30	–	0,30	EN ISO 10370
Pozostałość po spopieleniu	[% (m/m)]	–	0,01	–	0,01	EN ISO 6245
Zawartość wody	[mg/kg]	–	200	–	200	EN ISO 12937
Całkowita zawartość zanieczyszczeń	[mg/kg]	–	24	–	24	EN 12662
Badanie działania korodującego na miedzi (3h w temperaturze 50°C)	ocena	klasa 1		klasa 1		EN ISO 2160
Odporność na utlenianie Odporność na utlenianie	[g/m ³] [h]	– 20*	25 –	– 20*	25 –	EN ISO 12205 EN 15751
* W przypadku gdy parafinowy olej napędowy zawiera powyżej 2% (V/V) FAME, okres indukcyjny może wynosić powyżej 48 godzin						

Wszystkie wartości podane w tabeli 7 spełniają wymogi dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/30/WE z dnia 23.04.2009 r., zmieniającej dyrektywę 98/70/WE odnoszącą się do specyfikacji benzyny i olejów napędowych oraz wprowadzającej mechanizm monitorowania i ograniczania emisji gazów cieplarnianych, a także zmieniającej dyrektywę Rady 1999/32/WE dotyczącą specyfikacji paliw wykorzystywanych przez statki żeglugi śródlądowej oraz uchylającą dyrektywę 93/12/EWG [118]. Wartości podane w tabeli 7 spełniają również wymogi dyrektywy Parlamentu Europejskiego 2003/17/WE

i Rady z dnia 3 marca 2003 r. zmieniającej dyrektywę 98/70/WE odnoszącą się do jakości benzyny i olejów napędowych [119].

2.1.7 Wpływ jakości i stabilności oleju napędowego na skłonność do zanieczyszczania wtryskiwaczy

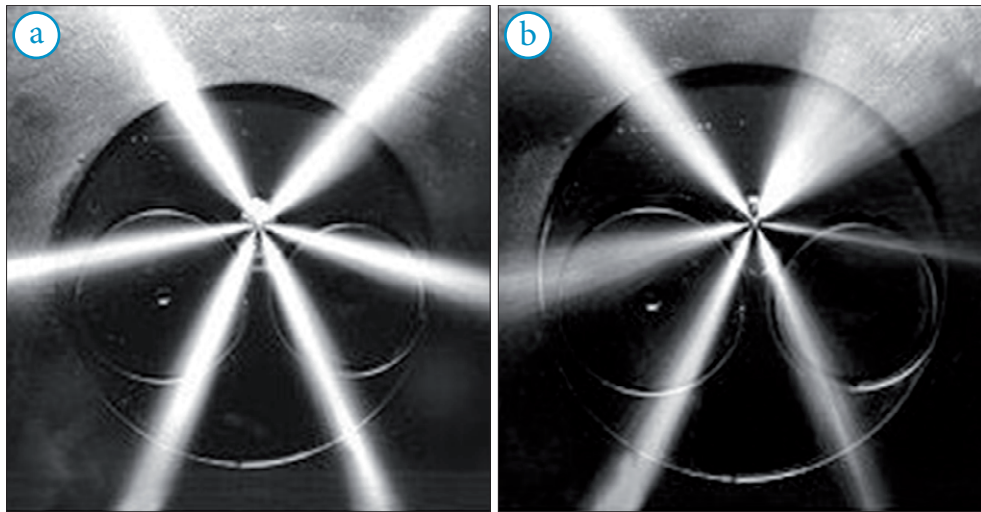
Zanieczyszczenia pojawiające się wewnątrz wtryskiwacza i na jego końcówkach, w pobliżu wylotu otworów dyszy rozpylacza, zdefiniowane są w literaturze jako koksowanie wtryskiwacza [120]. Zjawisko koksowania wtryskiwacza związane jest z przebiegiem wielu następczych reakcji chemicznych paliwa i produktów rozkładu węglowodorów znajdujących się w dyszy wtryskiwacza i na zewnętrznej jego powierzchni [121]. Koksowanie rozpylaczy nie jest zjawiskiem nowym, pojawiło się z chwilą zastosowania silników o zapłonie samoczynnym z wtryskiem pośrednim w samochodach osobowych eksploatowanych w latach 1980–1990 [122, 123]. Zwrócono wtedy uwagę, że nadmierne zakoksowywanie wtryskiwaczy czopikowych spowodowane jest niekompatybilnością oleju napędowego i olejów silnikowych smarujących tłoczkowe, promieniowe pompy paliwowe wysokiego ciśnienia, jak również dwusekcyjne pompy rzędowe w samochodach dostawczych i ciężarowych, co miało wpływ na emisję spalin i właściwości jezdne samochodu [124, 125, 126]. Stwierdzono, że nawet minimalny wyciek oleju silnikowego był krytycznym zanieczyszczeniem zwiększającym zakoksowywanie wtryskiwaczy czopikowych [123, 124]. Wprowadzenie na rynek samochodowy silników o zapłonie samoczynnym wyposażonych w wysokociśnieniowe układy bezpośredniego wtrysku paliwa, zwane *High Pressure Common Rail System* (HPCRS), zwiększyło tendencję do koksowania wielootworowych, wysokociśnieniowych wtryskiwaczy z uwagi na średnicę otworów dysz rozpylacza (poniżej 150 μm) i wysokie temperatury końcówki wtryskiwacza znajdującego się w komorze spalania [127]. Wprowadzenie HPCRS zwiększyło moc i moment obrotowy silnika, poprawiło właściwości jezdne pojazdu oraz obniżyło do 30% zużycie paliwa, a poziom emisji spalin uległ redukcji o 95% w stosunku do silników z pośrednim wtryskiem oleju napędowego [128].

Cechą charakterystyczną warunków pracy aparatury wtryskowej HPCRS jest doprowadzenie paliwa pod wysokim ciśnieniem do wtryskiwaczy umieszczonych w cylindrach silnika. Elementy aparatury wtryskowej HPCRS podlegają wysokim obciążeniom cieplnym i mechanicznym. Obciążenia mechaniczne wynikają przede wszystkim z wysokich wartości ciśnienia paliwa podczas wtrysku do komory spalania [69]. Paliwo o należytej smarności, zapobiegającej zatarciu lub uszkodzeniu wysokociśnieniowych pomp paliwa, pod ciśnieniem z zasobnika jest kierowane do sterowanych elektromagnetycznie lub piezo-

elektrycznie wtryskiwaczy zawierających zazwyczaj od 6 do 8 otworów o średnicy poniżej 150 μm . Konstrukcja znanych układów wtrysku typu *High Pressure Common Rail System* oraz ekstremalne warunki pracy (wysoka temperatura końcówek wtryskiwaczy przekraczająca 300°C, wysokie ciśnienia wynoszące do 250 MPa dla wtryskiwaczy ze wzmocnieniem hydraulicznym, małe średnice otworów dyszy rozpylaczy paliwa) wykazują tendencje do powstawania węglowych osadów (koks) tworzących się na końcówkach u wylotu dyszy rozpylaczy [129, 130, 131].

Jakość dostępnych na rynku paliw oraz warunki eksploatacji silnika mają duży wpływ na zakoksovanie rozpylaczy, utratę mocy i trwałość silnika [132]. Zakoksovanie powierzchni na styku końcówka iglicy–gniazdo rozpylacza i otworów dyszy zmniejsza lub blokuje przepływ paliwa przez wtryskiwacz, zmienia zasięg oraz strukturę strugi [133].

Na rysunku 24 przedstawiono fotografię obrazującą ukształtowanie strugi paliwa dla sześciootworowego wtryskiwacza – czystego i zanieczyszczonego. Zanieczyszczenie końcówki wtryskiwacza zmniejsza również odległość dyfuzyjnego płomienia do wtryskiwacza, powodując wymianę ciepła między powstającymi w rozpylaczu osadami i nagarami a nie strugą rozpylonego paliwa, tworząc bogatą mieszankę paliwo–powietrze, co przyczynia się do spowolnienia procesu spalania i wzrostu emisji cząstek stałych [100].



Rys. 24. Ukształtowanie strugi paliwa dla sześciootworowego wtryskiwacza
a) czysty wtryskiwacz paliwa – regularne ukształtowanie strugi paliwa
b) zanieczyszczony wtryskiwacz paliwa – nieregularne ukształtowanie strugi paliwa

Według Birgela, istotny wpływ na koksowanie końcówek wtryskiwaczy mają następujące czynniki [134]:

- właściwości fizykochemiczne paliwa, jego skład komponentowy, odporność termooksydacyjna;
- temperatura końcówki wtryskiwacza oraz odporność na degradację termiczną paliwa;
- konstrukcja końcówki wtryskiwacza, średnica i wewnętrzny kształt geometryczny dyszy oraz zwilżalność wewnętrznych powierzchni wtryskiwacza przez paliwa.

Niektóre właściwości paliwa, takie jak wysoka lepkość, niska lotność, zawartość olefin, związków aromatycznych, zawartość biokomponentów (FAME), ułatwiają tworzenie się na końcówce wtryskiwaczy nagarów i koksów [135]. Istotny wpływ na koksowanie końcówek wtryskiwaczy i tworzenie wewnętrznych osadów we wtryskiwaczach, tzw. *Internal Diesel Injector Deposits* (IDID), ma zawartość śladowych zanieczyszczeń paliwa metalami, takimi jak: Na, Zn, Cu, Ca [126, 129, 130, 131, 136].

Istnieją doniesienia literaturowe dotyczące niskich (od 1 mg/kg do 3 mg/kg) zawartości cynku w paliwie i ich wpływu na powstawanie osadów koksowych w dyszach rozpylaczy [129, 131, 132, 134], przy czym dotychczas nie wyjaśniono, czy Zn i Cu pełnią rolę katalizatorów koksowania, czy też są składnikami powstającego koksu [132]. Według Caprottiego, ważnym zagadnieniem jest również stosowanie dodatków detergentowo-dyspergujących, solubilizujących i dyspergujących zanieczyszczenia metaliczne w paliwie, co może mieć wpływ na koksowanie końcówek wtryskiwaczy [137]. Wyższe stężenie cynku w paliwie zawierającym estry metylowe kwasów tłuszczowych przyspiesza starzenie paliwa i sprzyja zwiększonemu koksowaniu rozpylaczy. Na rysunku 25 przedstawiono fotografię końcówek rozpylaczy po badaniach silnikowych dla referencyjnego oleju napędowego RF06, bez zawartości FAME (B0), B30, B30 + 3 mg/kg Zn, B100 i paliwa referencyjnego RF06 + 3 mg/kg Zn [138].

Istotny wpływ na proces koksowania rozpylaczy ma temperatura [121]. Lepperhoff wykazał, że temperatury wyższe niż 300°C powodują szybsze odkładanie się koksu, co jest wynikiem krakingu oleju napędowego i kinetyki reakcji termicznej kondensacji produktów krakingu [139].

Podwyższenie temperatury końcówek wtryskiwacza powyżej 300°C zwiększa kinetykę reakcji krakingu oleju napędowego i termiczną kondensację produktów rozkładu do koksu. Temperatura 300°C końcówki wtryskiwacza dla silników o zapłonie samoczynnym z bezpośrednim wtryskiem jest wartością krytyczną rozpoczynającą kraking oleju napędowego i proces koksowania rozpylaczy [139].

Nr testu	Paliwo	Strata średniego ciśnienia indykowanego	Fotografia
1.	Nowy rozpylacz	0	
2.	RF06 paliwo bazowe (B0)	1,9	
3.	RF06 + 30% (V/V) FAME (B30)	4,1	
4.	RF06 + 30% (V/V) FAME + 3 ppm cynku	6,7	
5.	100% FAME (B100)	7,4	
6.	RF06 + 3 ppm cynku	12,2	

Rys. 25. Widok ogólny końcówek wtryskiwaczy po badaniach silnikowych dla paliw referencyjnych [138]

Temperatura końcówki wtryskiwacza zależy od geometrycznego kształtu komory, położenia rozpylacza w komorze spalania, temperatury ścianek komory spalania oraz ciśnienia paliwa w wysokociśnieniowym zasobniku. Zwiększenie przepływu paliwa przez dysze rozpylacza odgrywa znaczącą rolę w obniżeniu temperatury końcówki rozpylacza, ponieważ poprawia wymianę ciepła między paliwem a ścianką wtryskiwacza [140]. Głównym parametrem inhibitującym powstawanie osadów jest kawitacja [139, 140].

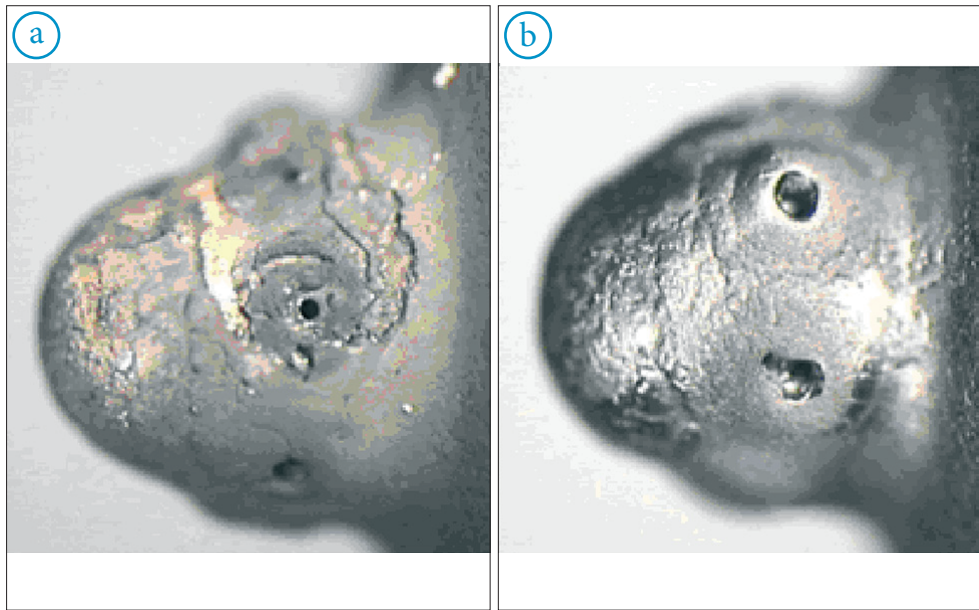
Kolejnym istotnym czynnikiem mającym wpływ na koksowanie końcówek wtryskiwaczy jest odpowiednia wewnętrzna geometria dysz rozpylających, których otwory są rozmieszczone w korpusie rozpylacza wewnątrz stożkowej końcówki. Ich liczba i średnica zależą od:

- kształtu komory spalania;
- wymaganej dawki wtrysku;
- intensywności zawirowania powietrza w komorze spalania.

Średnica dysz wtryskowych, większa na wylocie rozpylacza niż na wlocie, jest określana jako K-factor (K-czynnik). Krawędzie otworu wlotowego do dyszy są zaokrąglone poprzez obróbkę hydroerozyjną. Celem zaokrąglenia krawędzi wlotowych dyszy wtryskowej jest optymalizacja współczynnika przepływu paliwa i zapobieganie kawitacji [141], mimo że ma ona inhibitujący wpływ na powstawanie koksu [139, 140].

Mechanizm tworzenia i powstawania nagarów i kokсів oraz ich usuwanie w silniku opisali Lepperhoff i Houben [139]. Natomiast mechanizm powstawania nagarów i kokсів na końcówkach wtryskiwaczy przedstawił Caprotti [142]. Zjawisko koksowania końcówek wtryskiwaczy zostało również opisane przez Tangę i Pischingera [143] oraz w ostatnim czasie przez Ikemoto i Omae [144]. Według Caprottiego, ciekłe paliwo, które pozostało w studziencie lub gnieździe zaworowym rozpylacza i dyszach wtryskiwacza po zamknięciu igły wtryskiwacza, jest odpowiedzialne za inicjowanie procesu koksowania. Objętość tego paliwa wzrasta z powodu dużego strumienia ciepła przenikającego do wtryskiwacza w fazie rozprężania, co powoduje, że ciecz rozszerza się i wypływa na zewnątrz wylotu dyszy. Wysoka temperatura końcówki wtryskiwacza, wynosząca około 300°C, powoduje odparowanie lekkich frakcji paliwa, natomiast pozostałe ciężkie frakcje paliwa ulegają krakingowi i kondensacji termicznej produktów rozkładu prekursorów osadów, powstałych w wyniku autooksydacji paliwa w czasie jego magazynowania. Powstające węglowe osady (nagary) przywierają do powierzchni końcówki wtryskiwacza i ścianek dyszy rozpylacza, tworząc trwałe podłoże dalszego przebiegu procesu koksowania. Utworzone stałe podłoże o rozwiniętej powierzchni adsorbuje sadzę, węglowodory i rozłożone dodatki powstałe w procesie spalania. Recyrkulacja spalin (EGR) oraz odparowywanie lekkich

frakcji oleju silnikowego smarującego tłok/cylinder potęgują proces narastania koksu i nagarów. Różnorodne morfologie koksu i nagarów zanieczyszczonych wtryskiwaczy przedstawiono na rysunku 26.



Rys. 26. Zanieczyszczone końcówki wtryskiwaczy: a) koks (osad suchy), b) nagar (osad mokry)

Rysunek 26a przedstawia zakoksovanie końcówki wtryskiwacza: osad jest kruchy i suchy, natomiast na rysunku 26b osad w postaci nagaru jest „mokry” i pokazuje wpływ recyrkulacji spalin na powstanie nagaru [145].

Zanieczyszczenia końcówek wtryskiwaczy w postaci koksu i/lub nagaru wokół wylotu dysz rozpylających paliwo w komorze spalania zależą przede wszystkim od trzech czynników:

- temperatury końcówki wtryskiwacza;
- składu komponentowego paliwa;
- geometrii wewnętrznej dysz rozpylacza.

Ważna jest także interakcja komponentów oleju napędowego z olejem silnikowym. Powstałe osady koksove i/lub nagarowe mają wpływ na kształt strugi paliwa i ilość dostar-

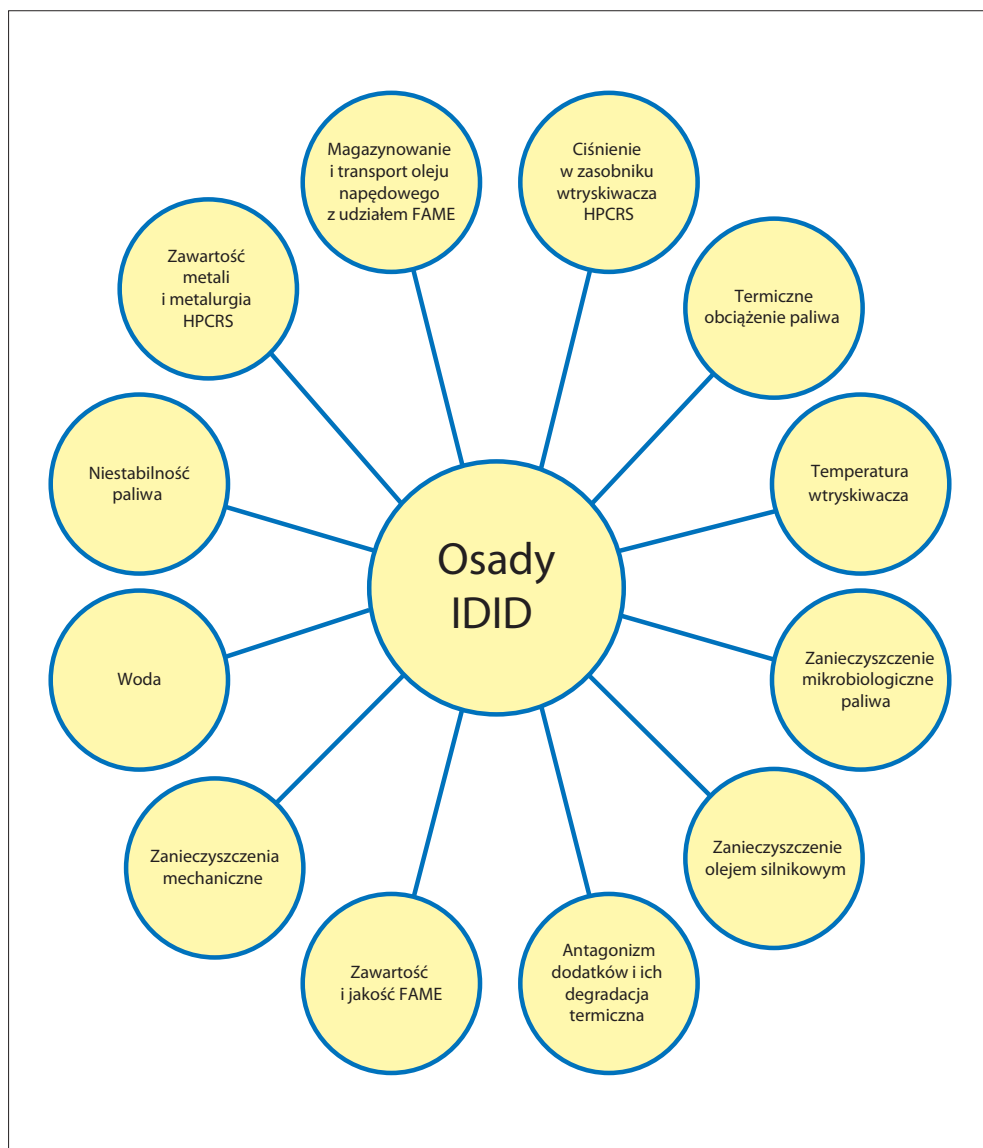
czanego paliwa do każdego cylindra. Jak wspomniano wcześniej, oprócz zanieczyszczenia końcówek wtryskiwaczy, stosunkowo niedawno w eksploatowanych samochodach dostawczych, jak również w samochodach ciężarowych z silnikiem o zapłonie samoczynnym wyposażonym w HPCRS pojawił się problem powstawania tzw. *Internal Diesel Injector Deposits* (IDID). W czasie eksploatacji silników o zapłonie samoczynnym wyposażonych w HPCRS zaobserwowano spadek ich mocy, wysoką emisję zanieczyszczeń, zużycie wysokociśnieniowej pompy paliwa i unieruchomienie iglicy wewnątrz wtryskiwaczy, wewnętrzną korozję elementów układu paliwowego. Przyczyną tych problemów były osady odkładające się na iglicy rozpylacza i na tłoczku zaworu sterującego, które utrudniały sterowanie sekwencyjnym wtryskiem paliwa. W skrajnych przypadkach IDID unieruchamiały współpracujące ze sobą elementy precyzyjnego wtryskiwacza, co prowadziło do awarii silnika. Przeprowadzono wiele badań w celu ustalenia przyczyn powstawania osadów IDID wewnątrz wtryskiwaczy [146].

W przeszłości zanieczyszczeniu filtrów paliwowych i wtryskiwaczy można przypisać wiele różnych czynników, w tym fałszowanie oleju napędowego tanimi produktami pochodzenia rafineryjnego, takimi jak olej smarowy [147], czy słabo rafinowanymi olejami roślinnymi [148]. Duży wpływ ma także rdza i inne zanieczyszczenia metaliczne [149], niestabilność paliwa, które uległo degradacji termicznej i oksydacyjnej [150, 151].

Możliwe przyczyny powstawania IDID podsumowano na rysunku 27, przedstawiając ewentualne źródła zanieczyszczeń [146].

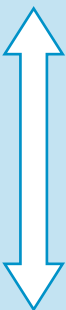
Mechanizm powstawania IDID różni się od mechanizmu zanieczyszczenia końcówek wtryskiwaczy, ponieważ nie ma możliwości stykania się paliwa z gazami spalinowymi i olej napędowy nie jest narażony na tak wysokie temperatury. Wielu autorów publikacji sugeruje, że w warunkach panujących we wtryskiwaczu (wysokie ciśnienie i temperatura około 150°C) następuje wytrącenie nierozpuszczalnych w paliwie związków i zanieczyszczeń. Liczni autorzy publikacji za przyczynę powstawania IDID uważają tzw. „mydła sodowe”, zwane również karboksylanami sodu [146, 152–154].

Karboksylany sodu powstają w wyniku reakcji prekursorów sodu z kwasami karboksylowymi [152, 153]. Wykonane analizy IDID i badania silnikowe wykazują, że w około 60% głównym prekursorem karboksylanów metalicznych jest sód. Inne składniki metaliczne, takie jak potas i wapń, pojawiają się sporadycznie [152]. Potencjalne źródła sodu i kwasów karboksylowych przedstawiono w tabeli 8 [155].



Rys. 27. Ewentualne źródła zanieczyszczeń oleju napędowego [146]

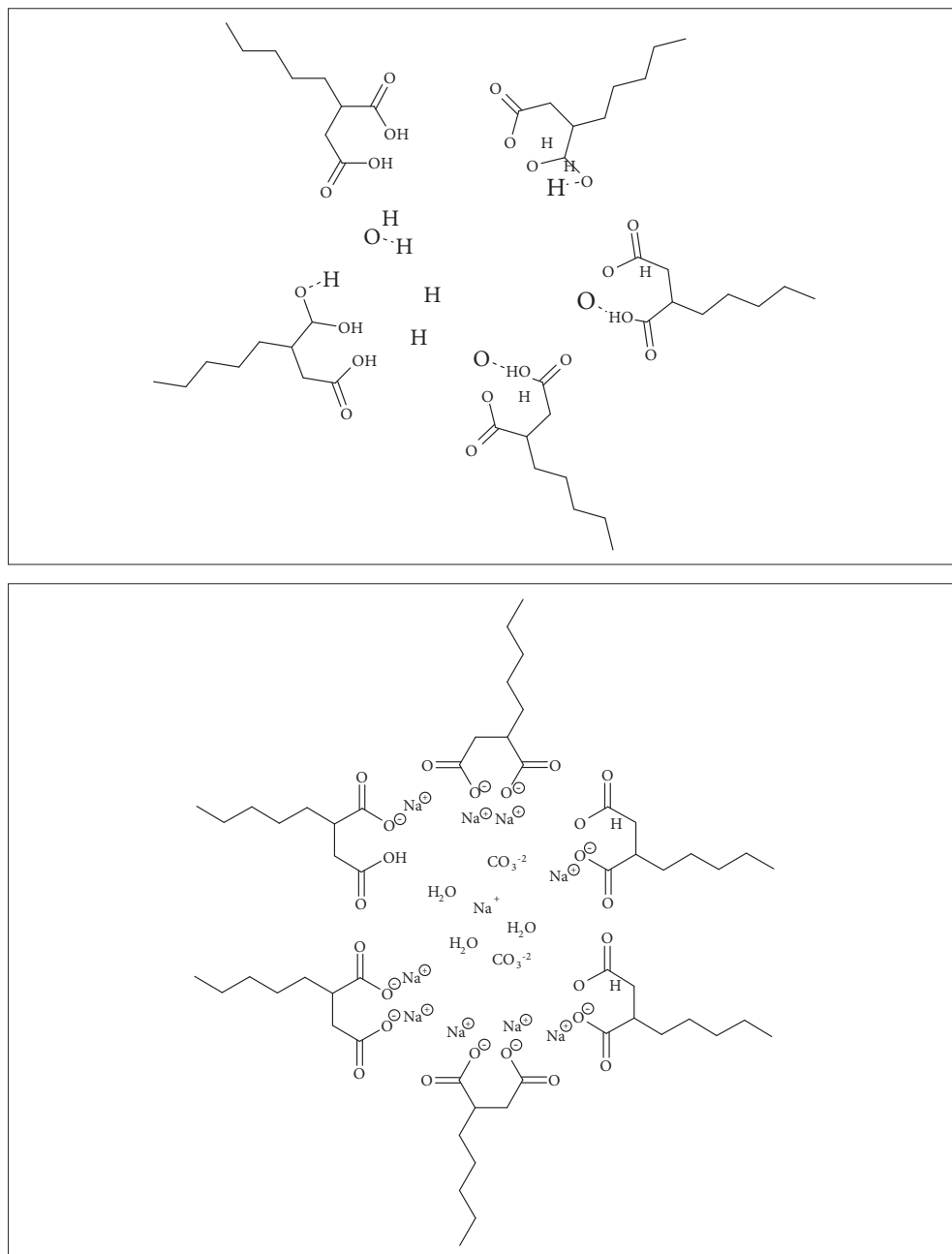
Tabela 8. Potencjalne źródła sodu i kwasów karboksylowych [155]

Źródło sodu		Bardziej reaktywny	Źródło kwasów karboksylowych	
NaOH	FAME, a także NaNO ₂		DDSA – dodecenył succinic acid (Kwas dodecenylobursztynowy) HDSA – hexadecenył succinic acid (Kwas heksadecenylobursztynowy)	Inhibitor korozji
NaNO ₂	Inhibitor korozji		Kwasy tłuszczowe	Produkcja FAME
NaCl	Solne osuszanie			Dodatek smarnościowy
	Transport morski		Mniej reaktywny	Dikwasy – dimeryzowane kwasy tłuszczowe (zawierające dwie grupy karboksylowe)
Czynnik odladzający				

Azotyn sodu (NaNO₂) używany jest jako inhibitor korozji rurociągów paliwowych, produkuje się go z wodorotlenku sodu i kwasu azotawego. Azotyn sodu zawiera niewielką ilość nieprzereagowanego wodorotlenku sodu. Reaktywność wodorotlenku sodu jest wyższa niż chlorku sodu, niemniej w analizowanych osadach IDID wykryto także, obok sodu, chlor [155].

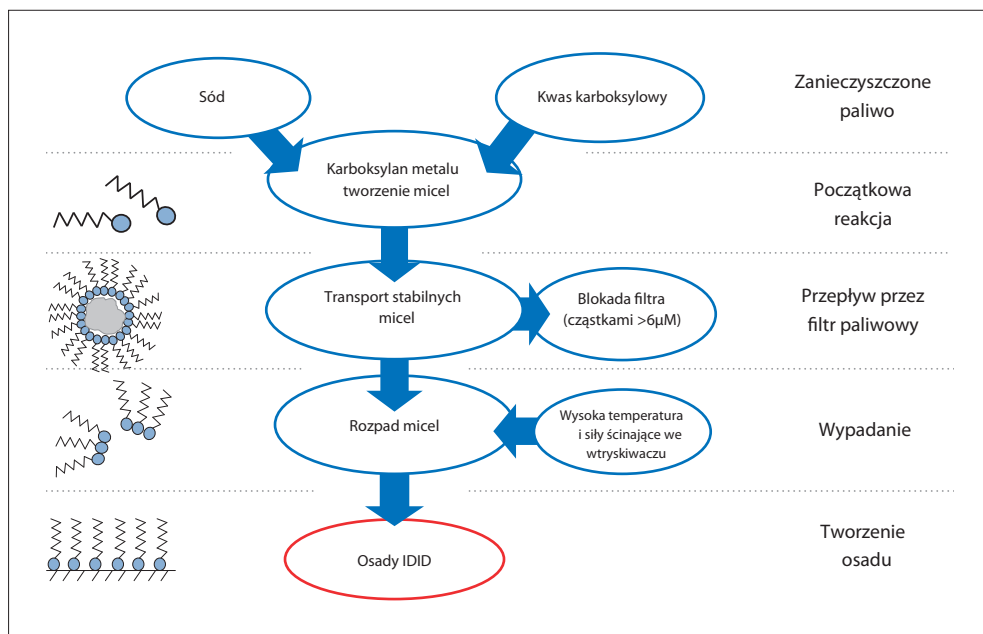
Identyfikowalne kwasy karboksylowe w handlowych olejach napędowych pochodzą ze starzenia paliwa, dodatków smarnościowych, takich jak monokwasy tłuszczowe (kwas oleinowy) lub dikwasy (dimeryzowane kwasy tłuszczowe), i inhibitorów korozji typu DDSA (kwas dodecenylobursztynowy) oraz HDSA (kwas heksadecenylobursztynowy). Inhibitory korozji DDSA i HDSA wykazują szczególną reaktywność z wodorotlenkiem sodu, tworząc sole sodowe [156]. Zarówno sole sodowe, jak i kwas dodecenylobursztynowy są całkowicie rozpuszczalne w oleju napędowym i ze względu na strukturę grupy pochodzącą od kwasu bursztynowego tworzą w środowisku niepolarnym odwrócone micelle solubilizujące wodę, co przedstawiono na rysunku 28.

Tworzenie odwróconych micel przez DDSA i sole sodowe DDSA w oleju napędowym jest charakterystyczną cechą środków powierzchniowo czynnych, odzwierciedlającą istnienie równowagi między polarną i niepolarną częścią surfaktantu, określaną jako równowaga hydrofilowo-lipofilowa *Hydrophile-Lipophile Balance* (HLB) [157].



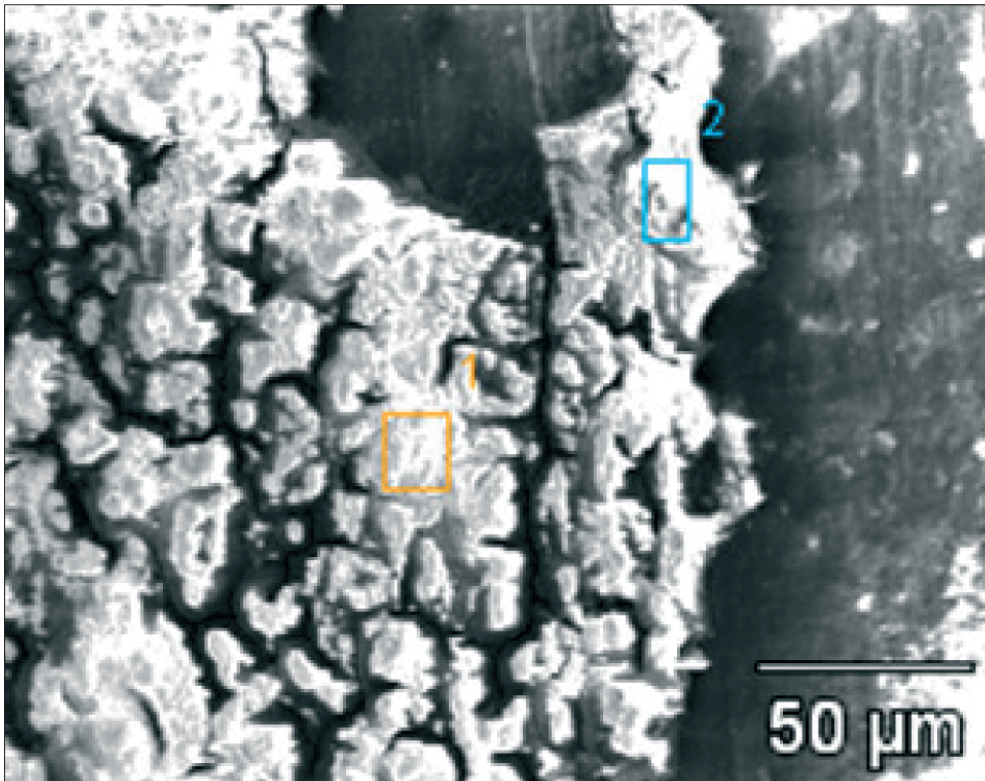
Rys. 28. Micele utworzone przez DDSA i sól sodową DDSA [156]

Odwrócone micelle powstają z agregacji karboksylanów metali powyżej krytycznego stężenia micelizacji są strukturami dynamicznymi, pozostającymi w równowadze z tworzącymi je karboksylanami metali, uznawanymi w literaturze fachowej za monomery tworzących się micel [158]. Ich rozmiar uzależniony jest od stężenia monomerów. Wyższe stężenia monomerów tworzą większe micelle. Trwałość micel, czyli zdolność do degradacji, zależy od temperatury, ciśnienia i sił ścinających. Stwierdzono, że trwałość micel powstałych z agregacji karboksylanów sodu jest wystarczająco wysoka, by wytrzymać temperatury panujące na wlocie i wylocie wysokociśnieniowej pompy paliwowej. Część większych micel prawdopodobnie ulega degradacji termicznej i siłom ścinającym panującym w wysokociśnieniowej pompie paliwowej, co objawia się pojawieniem tych związków na filtrze paliwowym. Wysoka temperatura panująca we wtryskiwaczu paliwa, wysokie ciśnienie i siły ścinające na styku iglica wtryskiwacza–gniazdo zaworu rozpylacza oraz nierówności powierzchni wewnętrznej wtryskiwacza, przy bardzo małym luzie prowadzenia iglicy wtryskiwacza w jego korpusie wynoszącym 2–3 μm, powodują degradację termiczno-mechaniczną micel i wypadanie osadu (IDID) [155]. Mechanizm tworzenia osadu IDID zawierającego „mydła sodowe” przedstawiono na rysunku 29 [155].



Rys. 29. Mechanizm tworzenia osadu IDID zawierającego „mydła sodowe” [155]

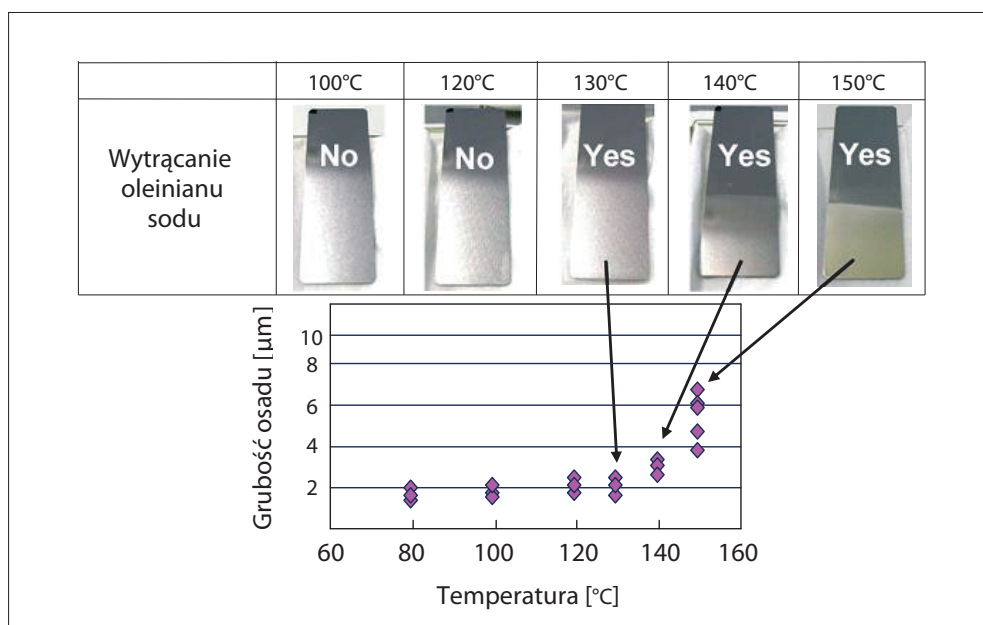
Rysunek 30 pokazuje w dużym powiększeniu białe osady IDID osadzone na końcówce igły rozpylacza w postaci soli sodowych kwasów karboksylowych. Analiza elementarna wykazała obecność w osadzie węgla, tlenu i sodu, zaś analiza widma w podczerwieni FTIR potwierdziła obecność drgań pasma węglowodorowego ($2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$), drgań antysymetrycznych rozciągających o częstotliwości 1550 cm^{-1} i drgań symetrycznych rozciągających o częstotliwości 1440 cm^{-1} charakterystycznych dla grupy karboksylowej [156].



Rys. 30. Osad w postaci soli sodowych kwasów karboksylowych osadzony na końcówce igły rozpylacza [156]

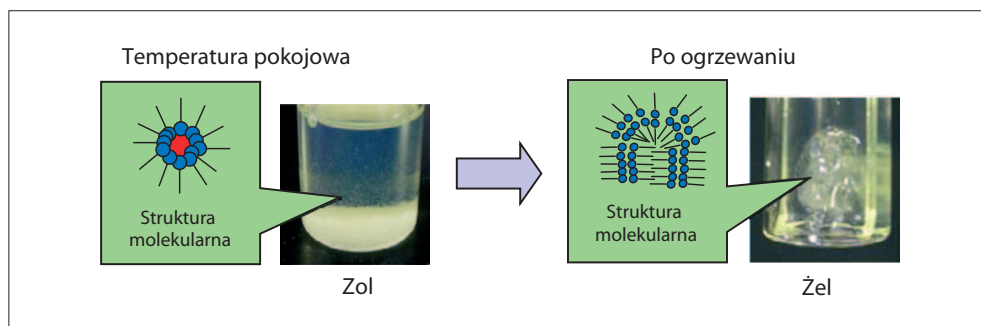
Adhezja osadów IDID zawierających „mydła sodowe” zależy od temperatury. Najwyższa temperatura wewnątrz wtryskiwacza panuje na styku końcówka igły–gniazdo rozpylacza i dochodzi do 150°C .

Badania wykonane przez Tanakę w laboratoriach badawczo-rozwojowych DENSO, producenta wtryskiwaczy *Common Rail*, wykazały, że ilość osadu IDID zawierająca karboksylany sodu w znacznym stopniu zależy od temperatury. Aby zrozumieć wpływ temperatury na osadzanie się karboksylanu sodu jako składnika osadów IDID, rozpuszczono 7,2 mg/kg oleinianu sodu w oleju napędowym, a następnie przez 4 godziny w ustalonej temperaturze ogrzewano zanurzone w nim elementy ruchome wtryskiwacza. Po czterogodzinnym badaniu laserowym interferometrem mierzono grubość wytrąconego oleinianu sodu na powierzchni ogrzewanych części wtryskiwacza [159]. Wyniki badań przedstawiono na rysunku 31.



Rys. 31. Wpływ temperatury paliwa na wydzielanie osadów IDID zawierających oleinian sodu [159]

Dodatkowo zweryfikowano zachowanie się oleinianu sodowego rozpuszczonego w oleju napędowym w różnych temperaturach inną metodą. Wykazano, że w temperaturze pokojowej roztwór oleinianu sodu jest całkowicie rozpuszczalny w oleju napędowym. Ogrzanie klarownego roztworu oleinianu sodu, niewykazującego zmętnienia i żelowania, do temperatur panujących we wtryskiwaczu spowodowało pojawienie się żelu nierozpuszczalnego w oleju napędowym [159]. Zjawisko to przedstawiono na rysunku 32.



Rys. 32. Zmiana zolu w żel po ogrzewaniu [159]

Według badań wykonanych przez Tanakę i Yamadę, wysoka temperatura (około 150°C) powoduje zmiany micelnarnego roztworu oleinianu sodu poprzez degradację odwróconych micel i flokulację monomerów oleinianu sodu do żelu. Obniżona rozpuszczalność powstałego żelu w oleju napędowym jest przyczyną wypadania osadów IDID zawierających oleinian sodu [159].

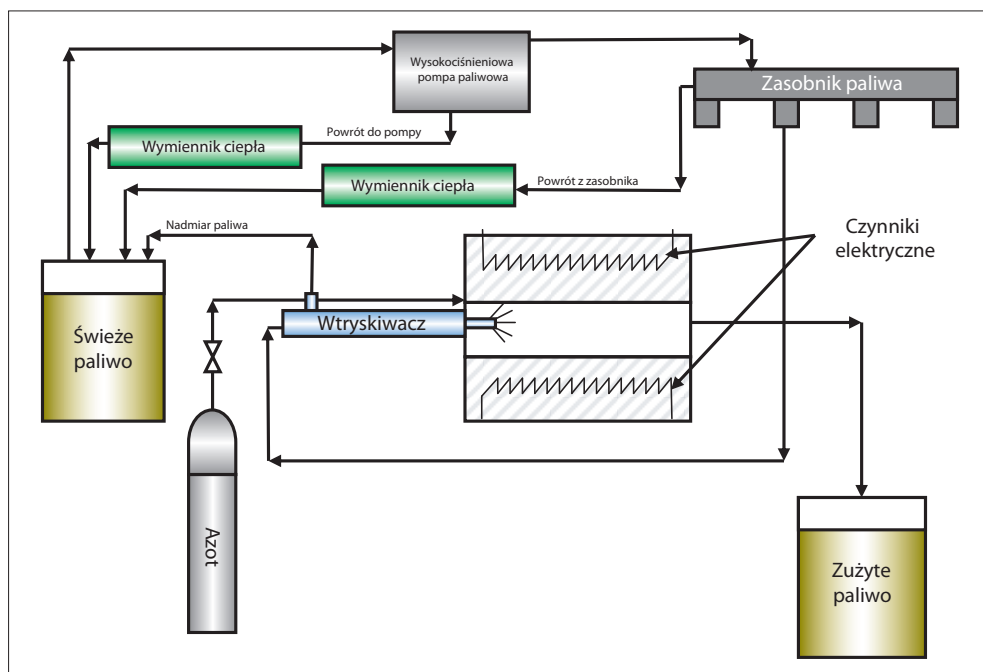
Tabela 9. Warunki badania oleju napędowego zawierającego 300 mg/kg oleinianu sodu na stanowisku testowym [152]

Parametr	Jednostka	Wartość
Ciśnienie wtrysku	[MPa]	240
Czas trwania testu	[h]	20
Częstotliwość wtrysku	[Hz]	19 200
Temperatura paliwa na wylocie z pompy paliwowej; powrotu nadmiarowego paliwa z wtryskiwacza	[°C] [°C]	90 170
Czas wtrysku	[µs]	250
Stężenie oleinianu sodu	[mg/kg]	300

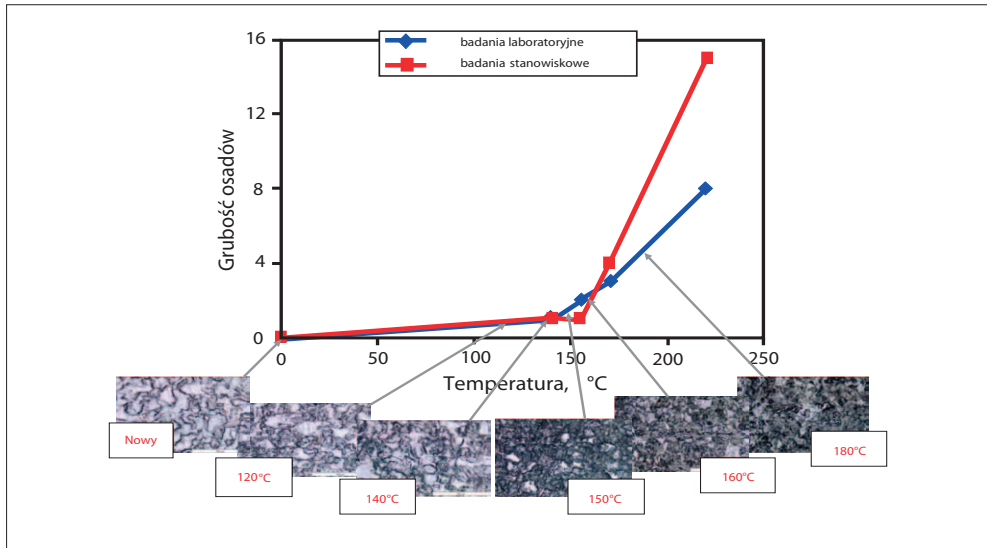
W laboratoriach Delphi Diesel Systems również przeprowadzono badania oleju napędowego zawierającego 300 mg/kg oleinianu sodu i jego wpływu na powstawanie IDID [155]. Powstawanie osadów IDID analizowano podczas badań laboratoryjnych na stanowisku testowym odzwierciedlającym warunki temperaturowe panujące na styku igła wtryskiwacza–gniazdo zaworowe [155].

Charakterystykę stanowiska badawczego i warunki badania oleju napędowego zawierającego 300 mg/kg oleinianu sodu przedstawiono w tabeli 9. Schemat stanowiska testowego znajduje się na rysunku 33 [152].

Badania laboratoryjne prowadzono z ocynkowanymi kuponami stalowymi zanurzonymi w oleju napędowym zawierającym 300 mg/kg oleinianu sodu ogrzewanym w temperaturze 120°C, 140°C, 150°C, 160°C i 180°C przez 4 godziny. Osad oleinianu sodu pojawił się już przy 120°C, a jego przyspieszone wytrącanie obserwowano przy temperaturze około 150°C. W temperaturze 90°C powierzchnia płytek nie zawierała osadu. Na rysunku 34 przedstawiono wyniki badań laboratoryjnych (niebieska linia) oraz wyniki badań stanowiskowych (czerwona linia) [155].



Rys. 33. Schemat stanowiska do badań IDID [152]



Rys. 34. Wpływ temperatury na tworzenie się osadów karboksylanów sodu [155]

Producenci wtryskiwaczy i systemów paliwowych *Fuel Injection Equipment* (FIE) wykryli, że przyczyną unieruchamiania iglicy i tłoczka wtryskiwacza są nie tylko „mydła sodowe”, lecz także organiczne osady typu lakowego zawierające grupy amidowe [160].

Badania analityczne organicznych IDID przy użyciu FTIR wykazały obecność:

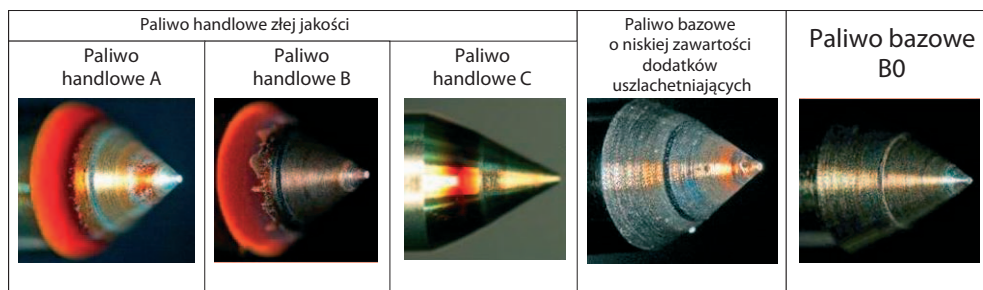
- grupy izobutylowej, drgania: 1471 cm^{-1} , 1390 cm^{-1} , 1366 cm^{-1} , 1231 cm^{-1} ;
- grupy amidowej, drgania: 1660 cm^{-1} i 1555 cm^{-1} ;
- grupy aminowej, drgania: 3305 cm^{-1} [161].

Źródłem organicznych IDID zawierających grupy amidowe jest, według Ullmana, interakcja poliizobutylenobursztynoimidów (polyisobutylene succinimide – PIBSI) z dimerami kwasów tłuszczowych i kwasowymi zanieczyszczeniami oleju napędowego [162]. Według Katritzky'ego, pierścień bursztynoimidowy w PIBSI jest niestabilny w temperaturze od 130°C do 150°C i w obecności związków zasadowych grupa ulega otwarciu z utworzeniem amidu [163]. Inną właściwością nukleofilowego otwarcia pierścienia bursztynoimidowego są reakcje międzycząsteczkowe z nukleofilami zawierającymi azot, tlen, i węgiel, a także wewnątrzcząsteczkowe podstawienia nukleofilowe. Niektóre związki i dodatki do paliw mogą być prekursorami reakcji nukleofilowej z grupą bursztynoimidową zawartą w PIBSI. Badania przeprowadzone w laboratorium Delphi Diesel Systems przez Lacey'a potwier-

dziły hipotezę otwarcia pierścienia bursztynoimidu w wyniku reakcji z wodorotlenkiem sodu w temperaturze 180°C w czasie 20 godzin. Uzyskany w postaci twardego laku amid, przedstawiony na rysunku 35, posiadał charakterystyczne pasmo amidowe, identyczne jak amidowy IDID zidentyfikowany na końcówkach iglicy wtryskiwaczy [155].



Rys. 35. Organiczny osad amidowy wyprodukowany w warunkach laboratoryjnych w reakcji wodorotlenku sodu i PIBSI [155]

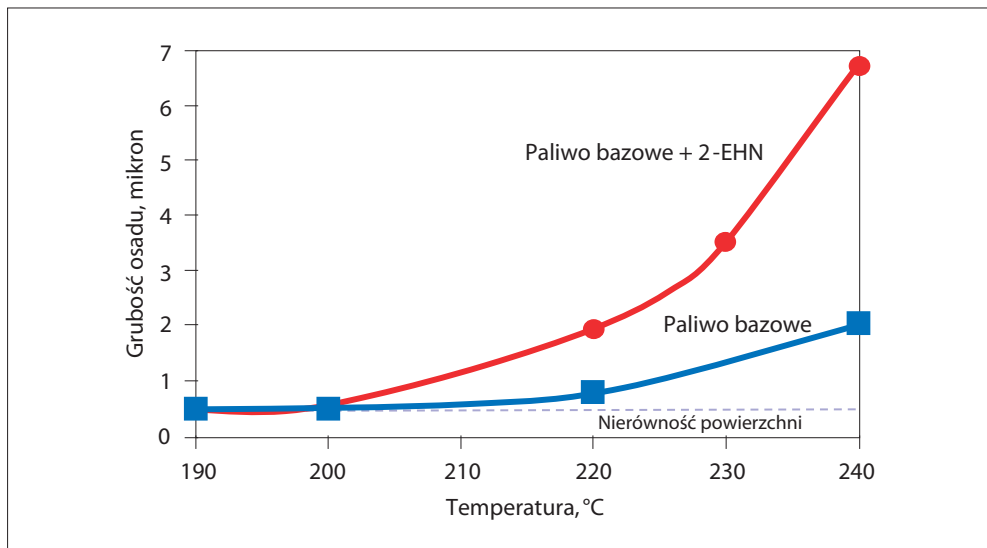


Rys. 36. Porównanie twardych polimerycznych laków wytworzonych w czasie badań silnikowych [153]

Na rysunku 36 przedstawiono zalakowane twarde osadem amidowym końcówki iglicy wtryskiwaczy dla czterech różnych paliw po 100-godzinnym badaniu w silniku o zapłonie samoczynnym spełniającym normę emisji Euro 4 [152].

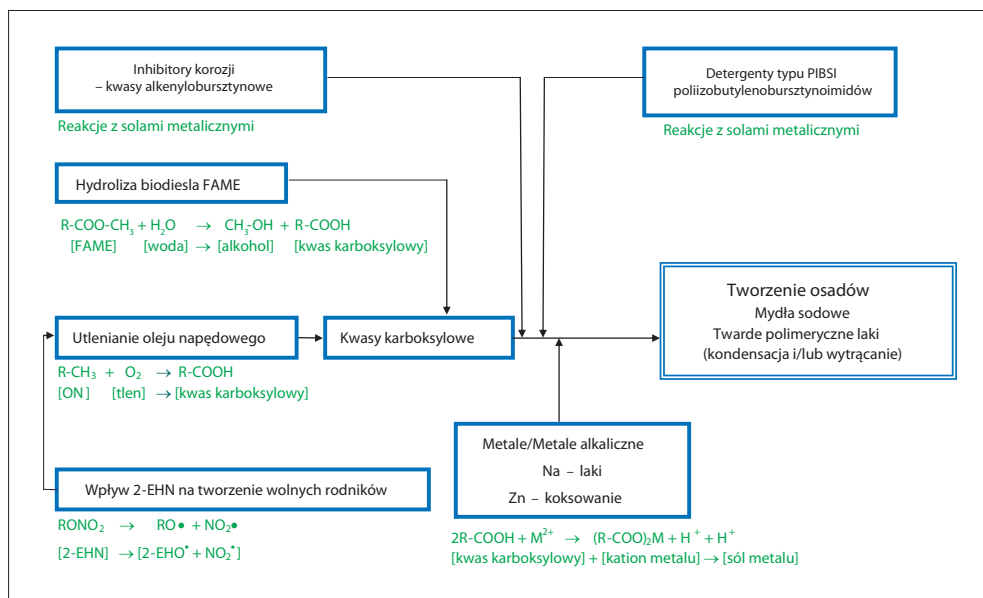
Innym, powszechnie stosowanym w olejach napędowych dodatkiem poprawiającym właściwości samozapłonowe jest azotan 2-etyloheksylowy, stosowany w paliwie w ilościach od 300 do 700 mg/kg. Niska temperatura rozkładu dodatku ułatwia samozapłon paliwa w niskich temperaturach. Proces ten może w ograniczonym stopniu zachodzić w paliwie w zakresie temperatur od 120°C do 150°C i wpływać na stabilność termiczną paliwa [123].

W nowoczesnych silnikach o zapłonie samoczynnym, wyposażonych w układ wtryskowy *Common Rail*, olej napędowy – zanim trafi do komory spalania – ulega wielokrotnej recyrkulacji pomiędzy wtryskiwaczami a zbiornikiem paliwowym. Paliwo krążące w układzie paliwowym, w zależności od wielkości zbiornika paliwowego i warunków pracy silnika, może być narażone przez kilka godzin na wysokie ciśnienie i temperaturę powyżej 200°C [162]. Lacey wykonał badania wpływu azotanu 2-etyloheksylowego na skłonność do tworzenia IDID. W tym celu wykorzystał bazowy olej napędowy niezawierający FAME i uszlachetnił go dodatkiem cetanowym – *2-ethylhexyl nitrate* (2-EHN) – w ilości 3300 mg/kg. Wyniki badań przedstawiono na rysunku 37 [152].



Rys. 37. Wpływ dodatku cetanowego 2-EHN na IDID w funkcji temperatury [152]

Analiza widm w podczerwieni wykazała, że 2-EHN nie tworzy twardych polimerycznych osadów, lecz przyspiesza rozkład oleju napędowego do nierozpuszczalnych w paliwie osadów. Tworzenie wewnętrznych osadów we wtryskiwaczach jest złożonym procesem uwarunkowanym wieloma czynnikami, a powstające osady IDID mają różną morfologię, zależną od przebiegu potencjalnych reakcji chemicznych. Na rysunku 38 przedstawiono w sposób schematyczny wpływ wielu czynników z udziałem poliizobutylenobursztynioidu na przebieg licznych procesów chemicznych oraz tworzenie osadów IDID o różnej morfologii [152].



Rys. 38. Schemat przebiegu potencjalnych procesów chemicznych i ich wpływ na tworzenie IDID [152]

2.1.8 Poliizobutylenobursztynioidy jako dodatki detergentowo-dyspergujące do paliw

Powszechne zastosowanie silników o zapłonie samoczynnym z wtryskiem pośrednim do komory wstępnej lub wirowej w samochodach osobowych i lekkich samochodach

dostawczych na początku lat 80. ubiegłego wieku spowodowało pojawienie się zjawiska koksowania końcówek wtryskiwaczy czopikowych [164].

Zauważono, że zakoksovanie dyszy rozpylacza czopikowego:

- ograniczało przepływ paliwa przez wtryskiwacz,
- opóźniało wtrysk paliwa do komory wstępnej,
- zakłócało zapłon paliwa i przebieg procesu spalania (przechodzenie czoła płomienia z komory wstępnej do komory sprężania).

Do skutków tych niekorzystnych zjawisk spowodowanych zakoksovaniem można zaliczyć: wzrost emisji hałasu, nadmierny wzrost emisji niespalonych węglowodorów i zmniejszanie osiągow silnika [165].

Przebadano wiele dostępnych na rynku olejów napędowych i za istotny czynnik przyczyniający się do powstawania koksu na końcówkach wtryskiwaczy czopikowych uznano niską stabilność termiczną i oksydacyjną oleju napędowego, spowodowaną zawartością od 30% do 50% (V/V) lekkiego oleju obiegowego *Light Cycle Oil* (LCO), wysoką zawartość związków siarki pochodzącą od tiofenu, wysoką zawartość aromatów oraz wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych [166].

Badania przeprowadzone przez Olsena wykazały, że dostępne na rynku dodatki detergentowe stosowane w benzynach silnikowych potwierdziły ich działanie myjące w olejach napędowych. Dodatki te nie tylko utrzymywały w czystości wtryskiwacze czopikowe, wykazując efekt *keep clean*, lecz również usuwały pozostałe osady koksowe, wykazując efekt *clean up* [167].

Dodatki detergentowo-dyspergujące, które zapobiegają gromadzeniu się osadów i szlamów w silniku, zapewniając optymalne jego działanie, znane są od początku lat 50. ubiegłego wieku. Ich główną funkcją było ograniczanie tworzenia się osadów na elementach silnika poprzez solubilizację ciekłych produktów utleniania i degradacji paliwa i oleju silnikowego. Zapobiegały również koagulacji trudno rozpuszczalnych osadów i ich osadzaniu się na elementach silnika. Pierwsze bezpopiołowe dodatki detergentowo-dyspergujące zastosowano w olejach silnikowych o zapłonie iskrowym, które na początku lat 50. XX w. wykazywały skłonność do tworzenia zimnych szlamów *cold sludges* utrudniających prawidłowe smarowanie silnika. Pierwszym dodatkiem dyspergującym (rozpraszającym), zapobiegającym powstawaniu zimnych szlamów, był kopolimer metakrylanu laurylu i dietyloaminoetanolometakrylanu opracowany w laboratoriach duPont de Nemours [168, 169, 170].

Mechanizm powstawania zimnych szlamów i wpływ nowo opracowanych polimericznych dyspergatorów zapobiegających ich powstawaniu przedstawiono w publikacji Agiusa [171].

Na początku lat 60. XX w. w laboratoriach California Research Corporation opracowano nowy typ dodatków dyspergujących do olejów silnikowych będący produktem acylacji amin bezwodnikiem alkenylobursztynowym *Alkenyl Succinic Anhydride* (ASA). Otrzymane alkenylobursztynimidy wykazywały właściwości detergentowo-dyspergujące [172, 173, 174].

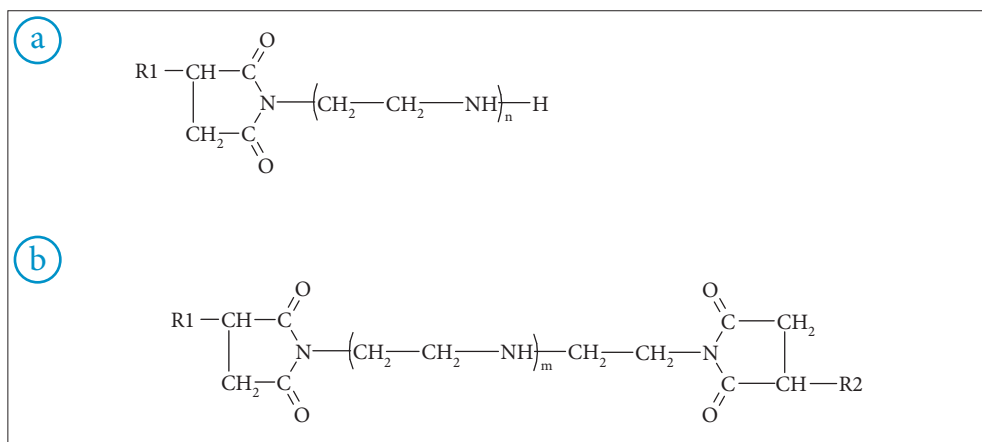
Niskocząsteczkowe alkenylobursztynimidy jako dodatki detergentowo-dyspergujące, zapobiegające tworzeniu się w benzynie silnikowej osadów, szlamów i laków, ujawniono w patencie opracowanym przez koncern Esso Research and Engineering Company [175], który w 1967 r. uzyskał patent na zastosowanie poliizobursztynimidu jako dodatku detergentowego w benzynie silnikowej utrzymującej w czystości elementy silnika, a w szczególności komorę spalania [176].

Niska stabilność olejów napędowych zawierających 70% (V/V) lekkiego oleju obiegowego (LCO), stosowanych pod koniec lat 60. XX w. w Stanach Zjednoczonych Ameryki Północnej, była przyczyną dużej skłonności do koksowania wtryskiwaczy w silnikach NH-220 o zapłonie samoczynnym w ciężarówkach Cummins. Niska jakość oleju napędowego zwiększyła zapotrzebowanie na dodatki uszlachetniające. Firma Chevron Chemical Company jako pierwsza wprowadziła na rynek USA dyspergator do olejów napędowych o nazwie handlowej OFA 425B. Dodatek detergentowy był produktem acylowania N-oktadecenylopropylenodiaminy niskocząsteczkowym bezwodnikiem alkenylobursztynowym, który otrzymywano w wyniku reakcji maleinowania olefin pochodzących z krakingu wosków C₁₅₋₂₀. Produkt był chroniony dwoma patentami uzyskanymi przez Chevron Research Chemical Company [177, 178].

Na początku lat 80. w laboratoriach Texaco Inc. opracowano nowe stabilizatory średnich destylatów i olejów napędowych, zapobiegających tworzeniu prekursorów osadów i koksowaniu wtryskiwaczy, w oparciu o znane i stosowane w olejach silnikowych dyspergatory poliizobutylenobursztynimidowe w postaci monopoliizobutylenobursztynimidu i bispoliizobutylenobursztynimidu, których struktury przedstawiono na rysunku 39 [179].

Stabilizatorami tymi były oksamidowe pochodne mono- i bispoliizobutylenobursztynimidów o średniej masie cząsteczkowej poliizobutylenu wynoszącej około 1300 daltonów. Ich strukturę przedstawiono na rysunku 40.

Pakiet detergentowo-dyspergujący zawierający poliizobutylenobursztynimid, dodatek cetanowy (azotan izooktylu), mieszaninę pierwszorzędowych alifatycznych amin jako stabilizator i deaktywator metali jako pierwszy zastosował w olejach napędowych Ethyl Corporation. Dodatkem detergentowo-dyspergującym był handlowy produkt firmy Edwin Cooper o nazwie Hitec E-644, będący produktem acylowania tetraetylenopentaminy (TEPA) bezwodnikiem poliizobutylenobursztynowym (PIBSA) [180, 181].



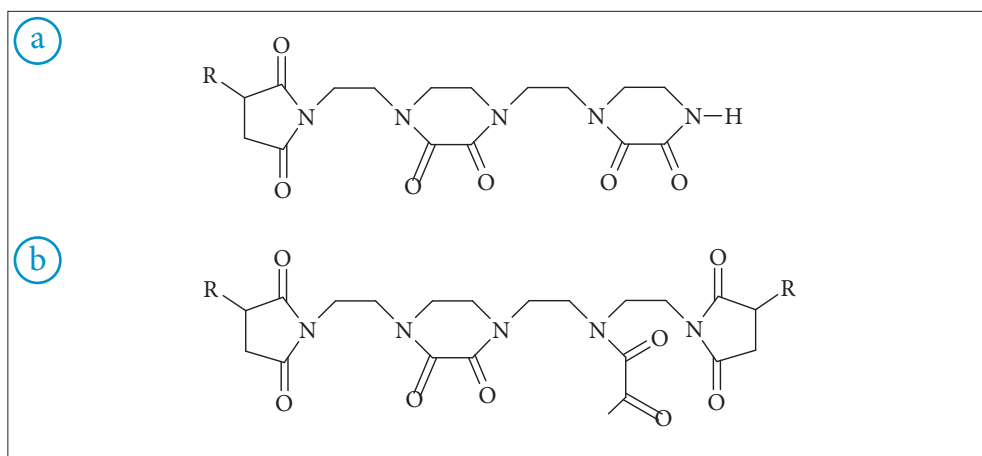
Rys. 39. Struktury poliizobutylenobursztynoimidowe [179]

a) mono-PIB-bursztynoimid; b) bis-PIB-bursztynoimid

gdzie:

R1, R2 – łańcuch poliizobutylenowy o średnim ciężarze cząsteczkowym $M_n = 500-6000$ daltonów

n, m – liczba od 1 do 5

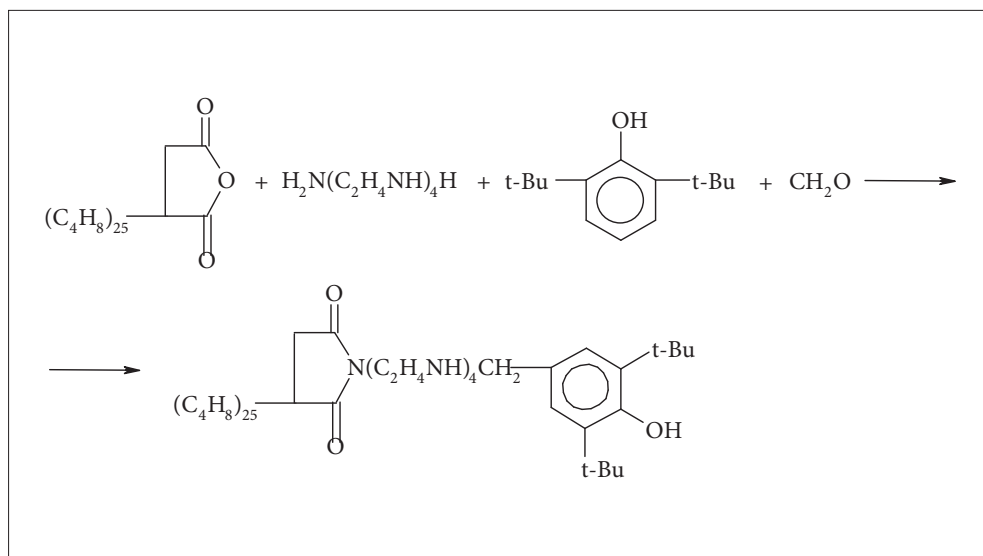


Rys. 40. Struktury oksamidowych pochodnych mono- i bispoliizobutylenobursztynoimidów

a) oksamid monopoliizobutylenobursztynoimidu; b) oksamid bispoliizobutylenobursztynoimidu

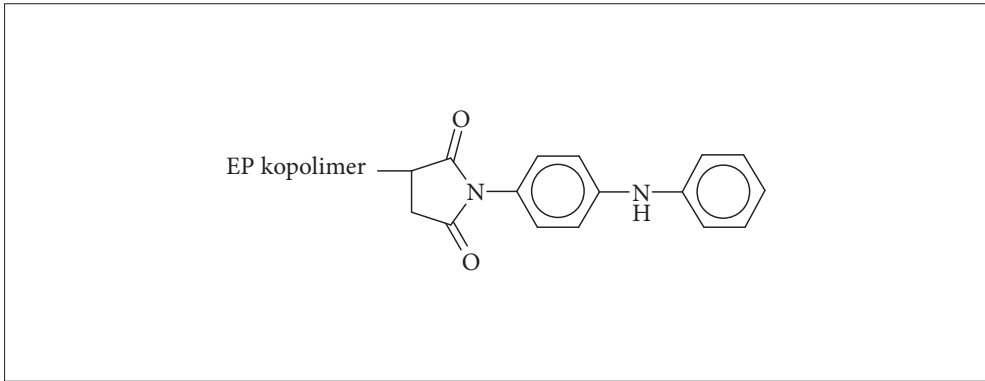
Producenci silników o zapłonie samoczynnym z pośrednim wtryskiem uważali, że główną przyczyną koksowania wtryskiwaczy czopikowych jest niska jakość oleju napędowego, a szczególnie odporność na utlenianie powodująca tworzenie prekursorów osadów w paliwie mimo stosowania przez producentów paliw dostępnych inhibitorów utleniania [182].

W połowie lat 80. XX w. w laboratoriach Texaco Inc. opracowano nowe, skuteczne stabilizatory do średnich destylatów oparte o alkenylobursztynoimidy. Rodney L. Sung z Texaco Inc. uzyskał patent na monoalkenylobursztynoimid sprzężony w postaci zasady Mannicha z 2,6-di-tertbutylofenolem lub beta-naftolem [183]. Schemat reakcji i typową strukturę nowego stabilizatora przedstawiono na rysunku 41.

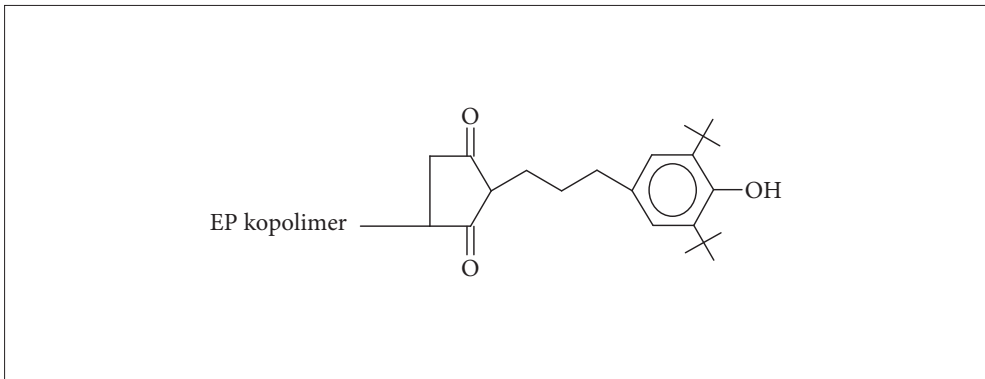


Rys. 41. Schemat reakcji i struktura monoalkenylobursztynoimidu sprzężonego z 2,6-di-tertbutylofenolem

Innymi skutecznymi stabilizatorami polietylenopolipropylenobursztynoimidowymi, chronionymi patentami Texaco Inc., są: polietylenopolipropylenobursztynoimid N-fenyl-fenylendiaminy przedstawiony na rysunku 42 [184] i polietylenopolipropylenobursztynoimid otrzymany przez acylowanie 3-(3,5-ditert-butyl-4-hydroksybenzeno)propyloaminy przedstawiony na rysunku 43 [185].



Rys. 42. Struktura polietylenopolipropylenobursztynoimidu N-fenyl-fenylenodiaminy



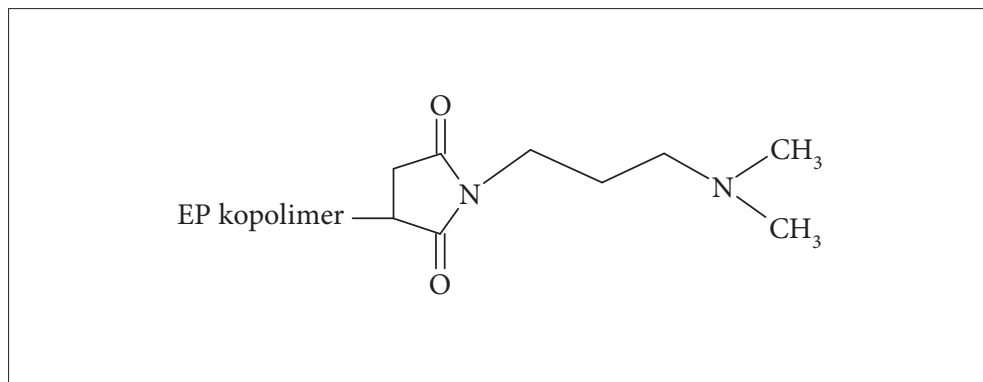
Rys. 43. Struktura polietylenopolipropylenobursztynoimidu otrzymanego przez acylowanie 3-(3,5-ditert-butylo-4-hydroksybenzeno) propyloaminy

Z kolejnego opisu patentowego Texaco Inc. znane są stabilizatory polietylenopolipropylenobursztynoimidowe otrzymane przez acylowanie następujących amin [186]:

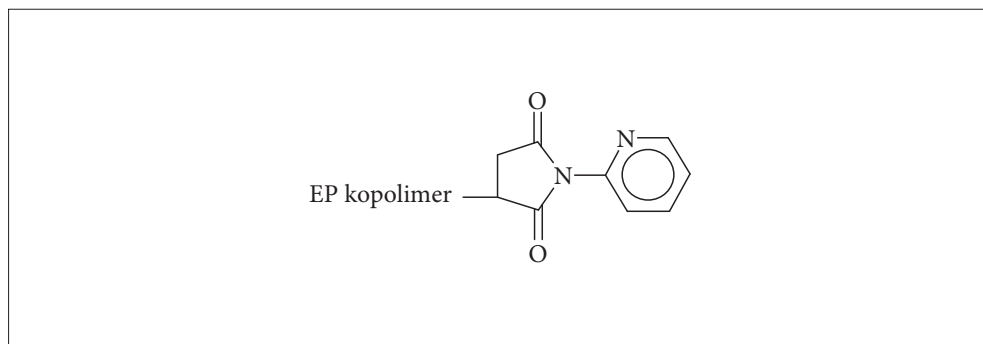
- N,N-dietyloaminopropyloaminy;
- N,N-dimetyloaminoetyloaminy;
- N,N-difenylopropyloaminy;
- aminopropylomorfoliny;
- aminoetylomorfoliny;
- 4-metylopiperazynopropyloaminy;

- 4-metylopiperazynoetyloaminy;
- 4-etylopiperazynopropyloaminy.

Przykładową strukturę polietylenopolipropylenobursztynimidu jako produktu acylowania N,N-dimetyloaminopropyloaminy przedstawiono na rysunku 44.



Rys. 44. Struktura polietylenopolipropylenobursztynimidu jako produktu acylowania N,N-dimetyloaminopropyloaminy



Rys. 45. Struktura N-2-pirydylopolietylenopolipropylenobursztynimidu

Badania prowadzone przez Texaco Inc. nad stabilizacją produktów pochodzących z instalacji H-Oil (hydrokrakingu pozostałości próżniowej) doprowadziły do opracowania nowego skutecznego stabilizatora alkenylobursztynowego [187]. Nowy stabilizator był produktem acylowania bezwodnikiem polietylenopolipropylenobursztynowym następujących amin:

- 2-aminopirydyny;
- 4-aminopirydyny;
- aminopirazyny;
- 2-aminopirimidyny;
- aminochinoliny;
- N-(aminopropyl)pirazyny.

Przykładową strukturę N-2-pirydylopolietylenopolipropylenobursztynoimidu przedstawiono na rysunku 45.

W roku 1991 firma Texaco Inc., wykorzystując wcześniejsze wyniki badań nad stabilizatorami do średnich destylatów oraz badania silnikowe dotyczące koksowania wtryskiwaczy w silniku General Motors GM V-8 z pośrednim wtryskiem, opatentowała dodatek detergentowo-dyspergujący będący bispoliizobutylenobursztynoimidem sprzężonym z nonylofenolem w postaci zasady Mannicha. Schemat wytwarzania i struktury gotowego detergentu przedstawiono na rysunku 46 [188].

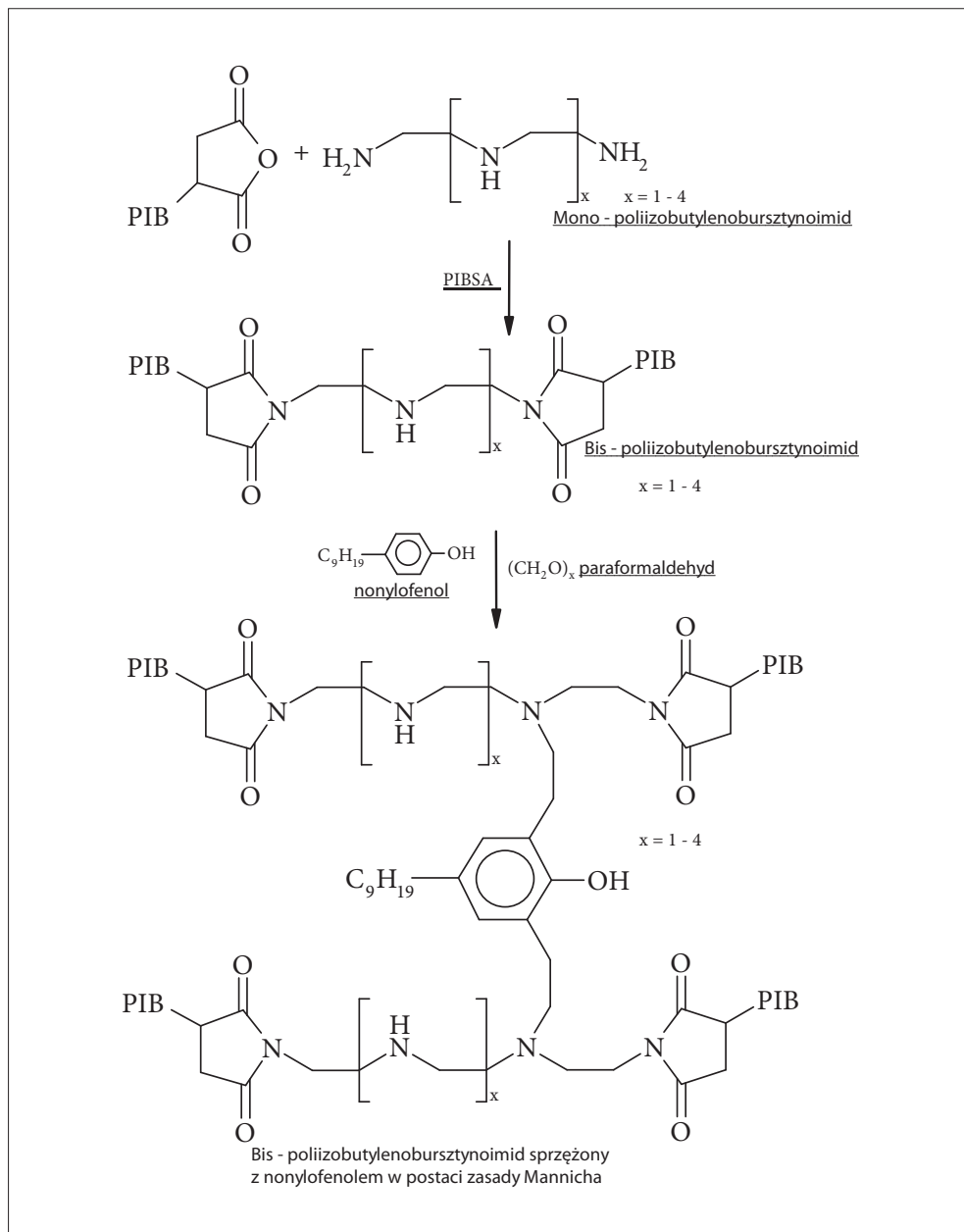
Jako polietylenopoliaminy, przy otrzymywaniu bispolizobutylenobursztynoimidu, użyto dietylenotriaminy (DETA), trietylenotetraaminy (TETA), tetraetylenopentaminy (TEPA) i pentaetylenoheksaminy (PEHA) [188].

Następną modyfikacją bispoliizobutylenobursztynoimidu sprzężonego z nonylofenolem w postaci zasady Mannicha była poprawa stabilności termicznej opracowanego wcześniej dodatku detergentowo-dyspergującego poprzez reakcję z kwasem glikolowym.

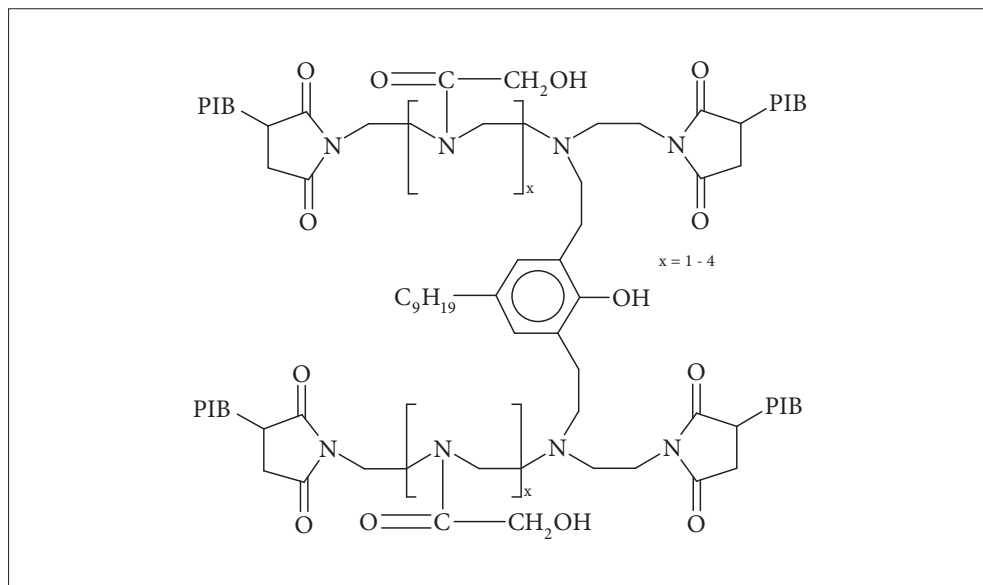
Nowo opracowany glikolowany bispoliizobutylenobursztynoimid sprzężony z nonylofenolem w postaci zasady Mannicha przedstawiono na rysunku 47 [189].

Skutecznym zmodyfikowanym poliizobutylenobursztynoimidem jako dodatkiem do paliw o właściwościach detergentowo-dyspergujących i przeciwutleniających jest bispoliizobutylenobursztynoimid modyfikowany diestrem butoksylowanego butanolu bezwodnika trimelitowego o strukturze przedstawionej na rysunku 48 [190, 191].

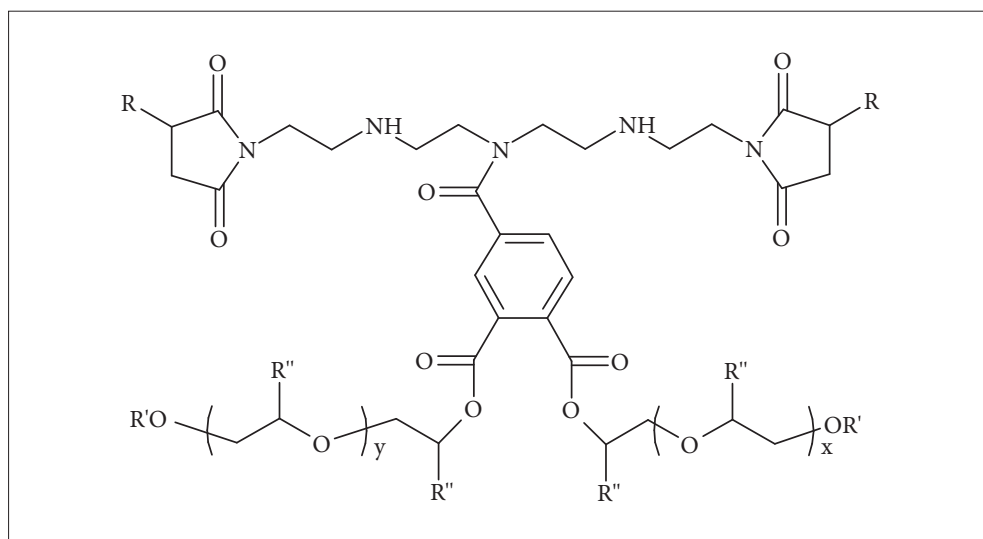
Wśród innych struktur modyfikowanych poliizobutylenobursztynoimidów wymienia się modyfikowane bispoliizobutylenobursztynoimidy o strukturach przedstawionych na rysunkach 49, 50, 51 i 52 [192, 193].



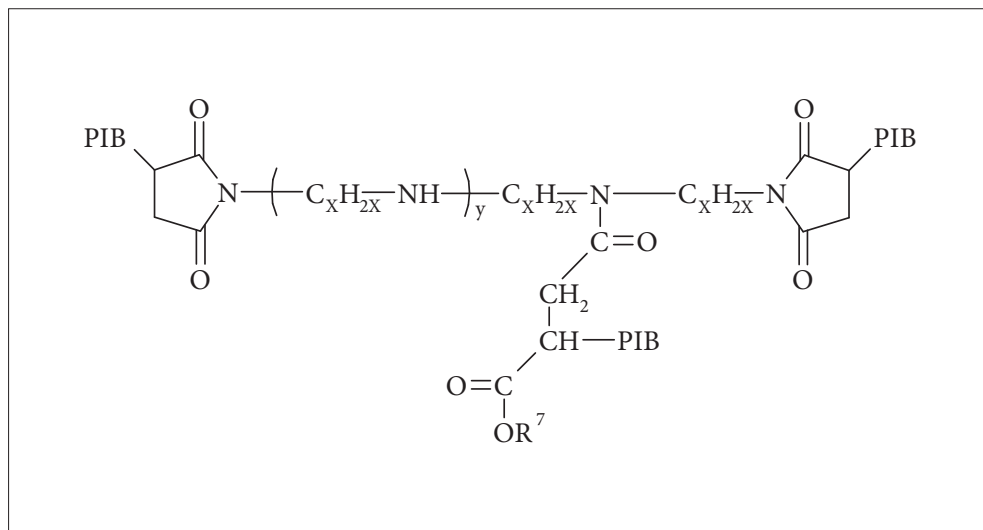
Rys. 46. Schemat wytwarzania i struktury bispoliizobutylenobursztynamidu sprzężonego z nonylofenolem w postaci zasady Mannicha



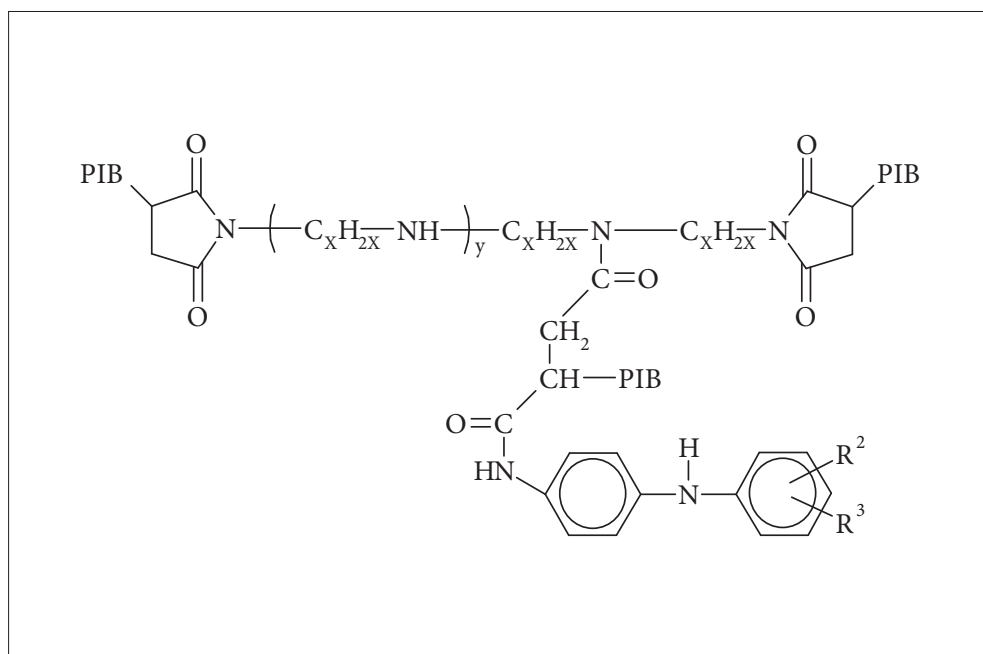
Rys. 47. Struktura glikolowanego bispoliizobutylenobursztynoimidu sprzężonego z nonylofenolem w postaci zasady Mannicha



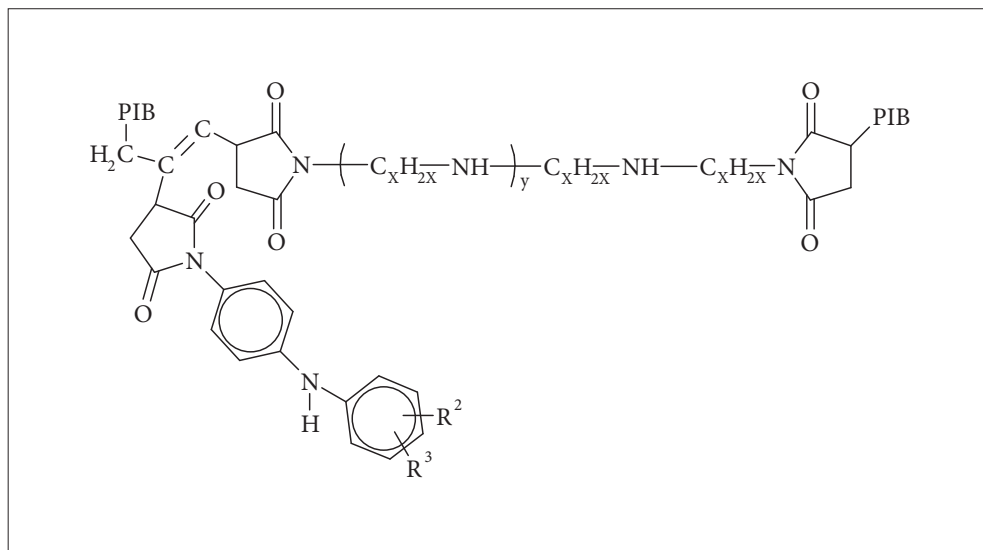
Rys. 48. Struktura bispoliizobutylenobursztynoimidu modyfikowanego diestrem butoksylowanego butanolu bezwodnika trimelitowego



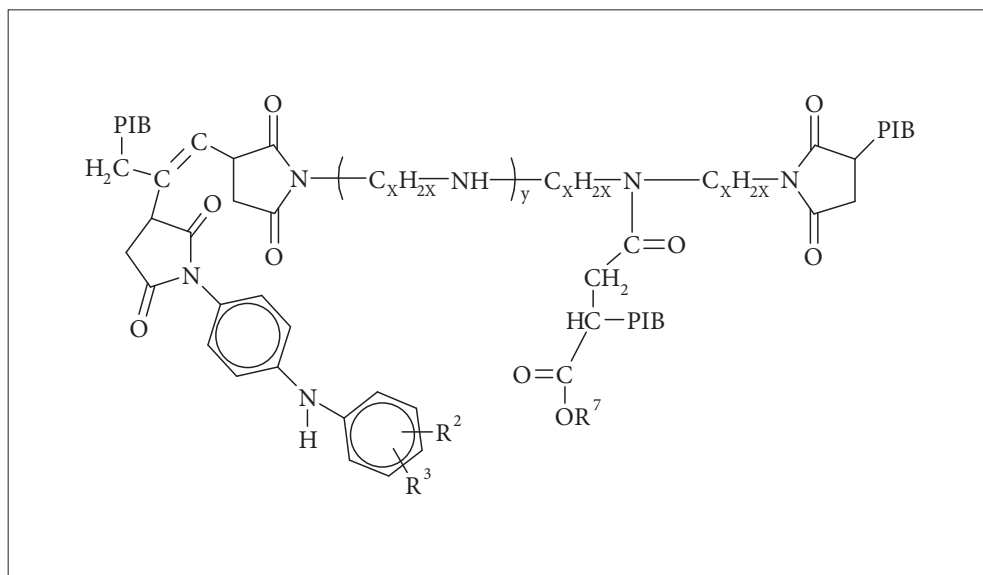
Rys. 49. Struktura bispoliizobutylenobursztynimido-amidu



Rys. 50. Struktura bispoliizobutylenobursztynimido-diamido-aminowego



Rys. 51. Struktura bispoliizobutylenobursztynoimidu zawierającego w swojej strukturze poliizobutylenobursztynoimido-N-fenyl-fenylendiaminę



Rys. 52. Struktura bispoliizobutylenobursztynoimido-amidu zawierającego w swojej strukturze poliizobutylenobursztynoimido-N-fenyl-fenylendiaminę

Modyfikowane poliizobutylenobursztynoimidy stosowane są w pakietach detergentowo-dyspergujących zawierających mieszaninę innych dodatków, takich jak: dodatek cetylowy, dodatek smarowości, inhibitor utleniania, inhibitor korozji, inhibitory pienienia i demulgatory, a także biocydy, wykazujących wzajemną kompatybilność i synergię [194].

Zastosowanie w olejach napędowych pakietów detergentowo-dyspergujących zapewnia użytkownikom paliw szereg korzyści, takich jak [137, 162]:

- utrzymanie czystości wtryskiwaczy paliwa;
- zapewnienie prawidłowego przebiegu procesu spalania;
- obniżenie zużycia paliwa;
- niższe koszty utrzymania;
- zmniejszenie emisji spalin;
- poprawienie warunków jezdnych samochodu;
- zapobieganie utracie mocy samochodu w trakcie jego długotrwałej eksploatacji.

3. Część doświadczalna

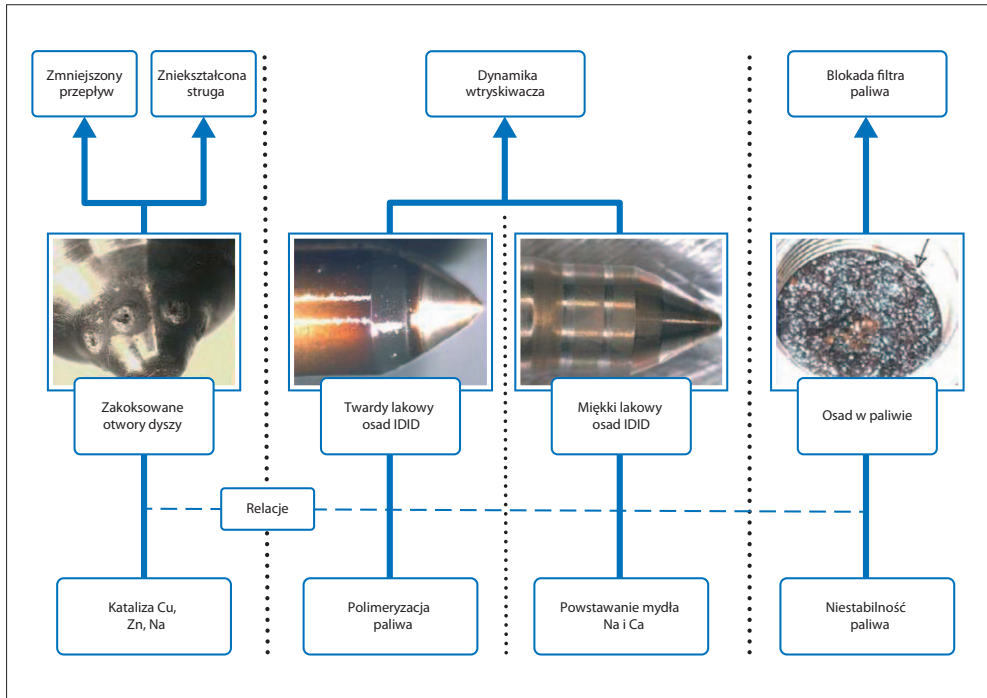
3.1 Uzasadnienie podjęcia tematu badań

Wymogi środowiska dotyczące limitów emisji CO, CO₂, SO₂, NO_x, cząstek stałych (PM₁₀, PM_{2,5}), wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, benzenu i metali ciężkich emitowanych przez pojazdy wyposażone w tłokowe silniki wewnętrznego spalania są siłą napędową zarówno zmian w konstrukcji silników, jak również poprawy parametrów jakościowych paliw. Ograniczenie emisji zanieczyszczeń wytwarzanych przez sektor transportowy oraz ustanowienie rynku ekologicznie czystych pojazdów ma szczególnie istotne znaczenie dla stref aglomeracyjnych napotyających trudności w spełnianiu wymagań nowej dyrektywy w sprawie jakości i czystości powietrza dla Europy. Zobowiązuje do tego dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/30/WE z dnia 23 kwietnia 2009 r. zmieniająca dyrektywę 98/70/WE odnoszącą się do specyfikacji benzyny i olejów napędowych, wprowadzająca mechanizm monitorowania i ograniczania emisji gazów cieplarnianych i jednocześnie zmieniająca dyrektywę Rady 1999/32/WE dotyczącą specyfikacji paliw wykorzystywanych przez statki żeglugi śródlądowej oraz uchylająca dyrektywę 93/12/EWG. Dyrektywa 2009/30/WE zawiera zapis: „(24) Stały postęp techniczny w dziedzinie technologii samochodowej i paliwowej połączony z pragnieniem zapewnienia optymalnego poziomu ochrony zdrowia i środowiska wymagają przeprowadzenia okresowego przeglądu specyfikacji paliw w oparciu o dalsze badania i analizy wpływu dodatków i składników biopaliw na emisje substancji zanieczyszczających”.

Od wielu lat producenci silników spalinowych o zapłonie samoczynnym dążą do podwyższenia ich sprawności, aby optymalnie wykorzystać spalanie olejów napę-

dowych oraz spełniać rygorystyczne normy emisji. Aktualnie wszystkie nowe pojazdy z silnikiem Diesla wyposażone są w wysokociśnieniowe układy bezpośredniego wtrysku paliwa HPCR (*High Pressure Common Rail*). Wprowadzenie HPCR zwiększyło moc i moment obrotowy silnika oraz obniżyło o maksymalnie 30% zużycie paliwa, a poziom emisji spalin uległ redukcji nawet o 95% w stosunku do silników Diesla z wtryskiem pośrednim. Cechą charakterystyczną warunków pracy aparatury wtryskowej HPCR jest doprowadzenie paliwa pod wysokim ciśnieniem do wtryskiwaczy umieszczonych w cylindrach silnika. O ile do 1995 r. silniki o zapłonie samoczynnym były wyposażone we wtryskiwacze pracujące pod ciśnieniem od 15 MPa do 30 MPa, to począwszy od roku 2005 ciśnienia te osiągają poziom od 200 MPa do 250 MPa. Równocześnie temperatura pracy końcówek wtryskiwaczy może przekraczać 300°C. W tych temperaturowo-ciśnieniowych warunkach paliwo ulega degradacji termicznej i oksydacyjnej, a prekursor osadów powstałe pod wpływem temperatury i ciśnienia ulegają flokulacji termiczno-ciśnieniowej do adhezyjnych osadów, gromadząc się na powierzchni wysokociśnieniowych, wielootworowych wtryskiwaczy, utrudniając tym samym odpowiednie rozpylenie paliwa. Gromadzące się w kanałkach wielootworowych wtryskiwaczy osady i koks zmniejszają przepływ wtryskiwanego do komory spalania paliwa, co obniża moc silnika i jego moment obrotowy. Równocześnie od około 2008 r. zaczęto obserwować na całym świecie niepokojąco rosnącą liczbę awarii układów HPCR, a w konsekwencji silników o zapłonie samoczynnym, związanych z powstawaniem IDID (*Internal Diesel Injector Deposits*) wewnątrz wysokociśnieniowych wtryskiwaczy. Zastosowanie nowej techniki wtrysku paliwa w silnikach o zapłonie samoczynnym przyczyniło się do rozwoju systemu HPCR. I tak przykładowo iglica wtryskiwacza HPCR samochodu ciężarowego spełniającego wymogi emisji spalin Euro VI w okresie eksploatacji wykonuje ponad miliard skoków otwarcia i zamknięcia, utrzymując w sposób niezawodny ciśnienie wynoszące około 220 MPa. Czas wtrysku dawki paliwa przez otwory dysz rozpylacza o średnicy wylotowej powyżej 100 µm wynosi od 1 do 2 ms, co w odniesieniu do wtrysku wielofazowego, uwzględniając wtrysk wstępny i dotrysk w silniku samochodu osobowego, oznacza wykonanie 10 000 wtrysków na minutę. Dawka wtrysku dla samochodów osobowych wynosi od 1 mm³ (wtrysk wstępny) do 50 mm³ (dawka pełnego obciążenia), a dla samochodów ciężarowych od 3 mm³ do 350 mm³. Dawki tej wielkości przetłaczane są przez rozpylacz z prędkością 2000 km/h.

Powstawanie i wytrącanie się osadów o różnej morfologii na końcówkach rozpylaczy oraz wewnątrz wtryskiwacza (przedstawionych na rysunku 53) zmniejsza przepływ paliwa przez dyszę rozpylacza, zniekształca strugę rozpylanego paliwa, zakłóca wtrysk wielofazowy i blokuje filtr paliwowy [152].



Rys. 53. Wpływ jakości paliwa na powstawanie osadów [152]

Warunki pracy silnika oraz konstrukcja nowoczesnych układów wtrysku paliwa HPCR (wysoka temperatura, wysokie ciśnienie, małe średnice otworów rozpylaczy paliwa) wymuszają stosowanie do zasilania tych nowoczesnych silników o zapłonie samoczynnym paliw o dużej odporności termicznej i oksydacyjnej, obniżonej zawartości zanieczyszczeń stałych, śladowej zawartości metali, odporności na skażenie mikrobiologiczne oraz przede wszystkim skutecznych paliw wzbogaconych o dodatki detergentowo-dyspergujące zapobiegające tworzeniu się osadów IDID i koksowaniu końcówek rozpylaczy. Aby zapewnić czystość i sprawność układów wtryskowych HPCR, olej napędowy powinien spełniać nie tylko minimalne wymagania dotyczące jego jakości według normy PN-EN 590:2013-12, lecz również wytyczne producentów układów wtryskowych przedstawione na rysunku 54 w postaci deklaracji wspólnego stanowiska z 2012 r. odnośnie wymagań jakościowych oleju napędowego Fuel Requirements for Diesel Injection System – Diesel Fuel Injection Equipment Manufacturers – Common Position Statement 2012 oraz wytyczne Światowej Karty Paliw dla oleju napędowego kategorii 3 i 4 (wydanie piąte z września 2013 r.).



**Fuel Requirements for Diesel Fuel Injection Systems
Diesel Fuel Injection Equipment Manufacturers
Common Position Statement 2012**

Rys. 54. Światowa Karta Paliw i winieta wytycznych producentów układów wtryskowych

Głównym celem podjęcia niniejszego tematu badań była konieczność opracowania pakietu detergentowo-dyspergującego z udziałem zmodyfikowanych poliizobutylenobursztynimidów zawierającego: dodatek cetanowy, dodatek smarnościowy, inhibitory

utleniania i korozji, inhibitor pienienia, demulgator oraz biocyd zapewniający czystość mikrobiologiczną paliwa przeznaczonego dla oleju napędowego z segmentu paliwa Premium i Power Diesel o liczbie cetanowej równej minimum 55.

3.2 Przedmiot badań

Przedmiotem badań była ocena właściwości detergentowo-dyspergujących zmodyfikowanych poliizobutylenobursztynoimidów oraz badanie interakcji z pozostałymi dodatkami pakietu detergentowo-dyspergującego, w skład którego wchodzi: dodatek cetanowy, dodatek smarnciowy, inhibitor utleniania, inhibitor korozji, inhibitor pienienia, demulgator oraz biocyd w oleju napędowym zawierającym 7% (V/V) FAME i spełniającym wymagania polskiej normy PN-EN 590:2013-12. Bazowym olejem napędowym użytym do oceny właściwości użytkowych pakietów detergentowo-dyspergujących zawierających zmodyfikowane poliizobutylenobursztynoimidy był olej napędowy o ultraniskiej zawartości siarki (poniżej 10 mg/kg) oraz olej napędowy 2 klasy arktycznej według normy PN-EN 590:2013-12 produkcji krajowej. Jako FAME został użyty ester metylowy kwasów tłuszczowych, pochodzących z oleju rzepakowego RME (*Rapeseed Methyl Ester*) produkcji krajowej, spełniających wymagania normy PN-EN 14214:2012+A1:2014-04 „Estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME) do użytku w silnikach samochodowych o zapłonie samoczynnym (Diesla) i zastosowań grzewczych. Wymagania i metody badań”.

3.3 Cel pracy

Praca ma charakter badawczy i dotyczy badań w zakresie oceny użytkowej modyfikowanych poliizobutylenobursztynoimidów jako dodatków detergentowo-dyspergujących do olejów napędowych zawierających 7% (V/V) FAME, przeznaczonych do zaawansowanych technologicznie silników o zapłonie samoczynnym, spełniających wymogi norm emisji spalin Euro 5/V i Euro 6/VI, szczególnie w zakresie NO_x i cząstek stałych. Praca ma również znaczenie poznawcze i uytylitarne.

Utrzymanie w czystości zaawansowanych układów wtrysku paliwa odgrywa kluczową rolę w kontroli emisji spalin, zużycia paliwa i trwałości silnika. Mechanizm powstawania zarówno zewnętrznych osadów w postaci koksu na końcówkach wtryskiwaczy i wewnątrz

dysz rozpylających, jak i wewnętrznych osadów IDID, mimo licznych badań i publikacji, nie został całkowicie wyjaśniony. Ciśnienie i wysoka temperatura powstająca podczas pracy silników o zapłonie samoczynnym z wtryskiem pośrednim powodują osadzanie się koksu i osadów o różnej morfologii, zależnej od wielu czynników. Wyjaśnienie tych zjawisk jest utrudnione ze względu na brak odpowiednich narzędzi badawczych symulujących bardzo trudne warunki panujące wewnątrz komory spalania i wewnątrz wysokociśnieniowych wtryskiwaczy wielootworowych. Jedynym wiarygodnym narzędziem badawczym są badania silnikowe według procedur zaproponowanych i uzgodnionych przez producentów układów wtryskowych oraz silników o zapłonie samoczynnym przedstawione w Światowej Karcie Paliw według CEC F-23-01 Procedure for Diesel Engine Injector Nozzle Coking Test oraz CEC F-98-08 Direct Injection Common Rail Diesel Engine Nozzle Coking Test.

Poliizobutylenobursztynoimidy jako dodatki wielofunkcyjnych pakietów detergentowo-dyspergujących wchodzi w interakcje z dodatkami smarowościowymi i inhibitorami korozji, a także produktami starzenia oleju napędowego zawierającego FAME. Te trzy rodzaje dodatków tworzą w oleju napędowym micelarne układy odwróconych micel i uczestniczą w różnych wzajemnych interakcjach. Oddziaływania te wpływają na zdolność do solubilizacji ciekłych produktów i peptyzację osadów przez micelle utworzone przez poliizobutylenobursztynoimidy. Ponadto układ micelarny dodatku detergentowo-dyspergującego powinien wykazywać odporność termiczną oraz odporność na siły ścinające w szerokim zakresie temperatur od -20°C do 200°C . Wiedza o wzajemnych interakcjach pomiędzy polarnymi składnikami wielofunkcyjnego pakietu detergentowo-dyspergującego w oleju napędowym o określonej stabilności termooksydacyjnej oraz skłonnościach do tworzenia szlamów, nagarów, laków i kokсів ma istotne znaczenie poznawcze i użytkowe dla opracowania i wdrożenia do produkcji zarówno nowych formułacji wielofunkcyjnych pakietów detergentowo-dyspergujących, jak również zaawansowanych technologicznie olejów napędowych z gatunku Premium, spełniających najnowsze wymagania Światowej Karty Paliw. Formułacja wielofunkcyjnego pakietu detergentowo-dyspergującego do zaawansowanych technologicznie olejów napędowych umożliwia również transfer technologii i wiedzy do potencjalnych krajowych producentów paliw.

3.4 Tezy pracy

Prezentowana praca opiera się na tezach z zakresu formułacji zaawansowanych technologicznie pakietów detergentowo-dyspergujących, przeznaczonych do uszlachetniania

olejów napędowych typu Premium, zawierających w swoim składzie modyfikowane poliizobutylenobursztynoimidy, i obejmuje:

- rolę i znaczenie modyfikowanych poliizobutylenobursztynoimidów jako niejonowych surfaktantów w formulacji wielofunkcyjnych pakietów detergentowo-dyspergujących przeznaczonych do uszlachetniania zaawansowanych technologicznie olejów napędowych;
- ocenę skuteczności działania modyfikowanych poliizobutylenobursztynoimidów w oleju napędowym o ultraniskiej zawartości siarki zawierającym RME oraz w oleju 2 klasy arktycznej niezawierającym RME w badaniach silnikowych według procedur przedstawionych w Światowej Karcie Paliw w zakresie właściwości użytkowych i detergentowo-dyspergujących;
- ocenę właściwości detergentowych modyfikowanych poliizobutylenobursztynoimidów w oleju napędowym głęboko rafinowanym, o ultraniskiej zawartości siarki z udziałem 7% (V/V) RME i o liczbie cetanowej równej minimum 51 i 55;
- badanie kompatybilności i interakcji modyfikowanych poliizobutylenobursztynoimidów w wielofunkcyjnym pakiecie detergentowo-dyspergującym z udziałem dodatku smarnościowego, inhibitora utleniania, dodatku zwiększającego liczbę cetanową, inhibitora korozji, inhibitora pienienia, biocydu i demulgatora.

3.5 Zakres pracy

Praca, na którą składało się przeprowadzenie testów laboratoryjnych i silnikowych realizowanych w oparciu o metody akredytowane w Instytucie Nafty i Gazu – Państwowym Instytucie Badawczym, obejmowała:

- badania bazowego oleju napędowego produkcji krajowej o ultraniskiej zawartości siarki;
- badania bazowego oleju napędowego produkcji krajowej o poprawionych właściwościach niskotemperaturowych w klasie 2 dla klimatu arktycznego o ultraniskiej zawartości siarki;
- badania estrów metylowych kwasów oleju rzepakowego (RME) produkcji krajowej;
- badania oleju napędowego zawierającego 7% (V/V) RME;

- badania oleju napędowego typu arktycznego niezawierającego RME;
- ocenę właściwości użytkowych oleju napędowego o poprawionych właściwościach niskotemperaturowych dla klimatu arktycznego w klasie 2, niezawierającego RME, uszlachetnionego wielofunkcyjnym pakietem detergentowo-dyspergującym zawierającym modyfikowane poliizobutylenobursztynoimidy dla dwóch opcji liczby cetanowej (minimum 51 i minimum 55);
- ocenę właściwości użytkowych oleju napędowego zawierającego 7% (V/V) RME z udziałem wielofunkcyjnego pakietu dodatków detergentowo-dyspergujących zawierających modyfikowane poliizobutylenobursztynoimidy dla dwóch opcji liczby cetanowej (minimum 51 i minimum 55);
- laboratoryjne badania fizykochemiczne i testowe mające kluczowe znaczenie dla właściwości użytkowych, prowadzone zgodnie z normami EN, ISO, ASTM, NF, PN i procedurą German Society for Petroleum and Coal Science and Technology DGMK 531-1 Test for engine oil compatibility;
- badania silnikowe prowadzone według:
 - » CEC F-23-01 (Procedure for Diesel Engine Injector Nozzle Coking Test) w silniku PSA XUD-9 A/L;
 - » CEC F-98-08 (Direct Injection Common Rail Diesel Engine Nozzle Coking Test) w silniku PSA DW-10;
 - » EN ISO 5165:2003 Oznaczenie właściwości zapłonowych olejów napędowych. Metoda silnikowa oznaczania liczby cetanowej.

3.6 Metodyka badań

W prezentowanej pracy zastosowano metodykę badań dotyczącą oceny właściwości fizykochemicznych, ocenę właściwości użytkowych w testach laboratoryjnych i badaniach silnikowych. Ocena użytkowa modyfikowanych poliizobutylenobursztynoimidów i wielofunkcyjnych pakietów dodatków detergentowo-dyspergujących z ich udziałem dotyczyła olejów napędowych o różnej formułacji.

Przeprowadzone badania można podzielić na:

- badania laboratoryjne realizowane w akredytowanych laboratoriach według norm czynnościowych PN, EN, ISO, ASTM, NF dotyczących oceny jakościowych olejów napędowych:

- » PN-EN 590:2013-12 Paliwa do pojazdów samochodowych, oleje napędowe, wymagania i metody badań;
- » PN-EN 14214:2012+A1:2014-04 Ciekłe przetwory naftowe. Estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME) do użytku w silnikach samochodowych o zapłonie samoczynnym (Diesla) i zastosowań grzewczych. Wymagania i metody badań;
- » Światowa Karta Paliw (WWFC 2013) – olej rzepakowy według kategorii 4;
- badania silnikowe wykonane metodami akredytowanymi w laboratorium silnikowym w zakresie oznaczania liczb cetanowych w znormalizowanym silniku Cooperative Fuel Research (CFR) Dresser Waukesha oraz metodami zalecanymi w Światowej Karcie Paliw według procedur CEC F-23-01 w silniku PSA XUD9 A/L i CEC F-98-08 w silniku PSA DW-10;
- badania użytkowe wykonane w akredytowanych laboratoriach według norm wykonawczych PN, EN, ASTM, NF i procedury DGMK na stanowiskach testowych; w tabeli 10 podano zastosowane w pracy metody badań.



Rys. 55. Profesjonalny aparat Rancimat do oznaczania stabilności oksydacyjnej



Rys. 56. Stanowisko silnikowe do oznaczania liczby cetanowej



Rys. 57. Automatyczny aparat do oznaczania smarności oleju napędowego

Tabela 10. Zastosowane metody badań

BADANIA WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNYCH	
Oznaczenie	Metoda badania
Obliczanie indeksu cetanowego paliw ze średnich destylatów metodą równania czterech zmiennych.	PN-EN ISO 4264:2010
Oznaczenie gęstości metodą areometryczną dla gatunków B, D, F.	PN-EN ISO 3675:2004
Oznaczenie gęstości w temperaturze 15°C metodą oscylacyjną z U-rurką dla klasy arktycznej 2.	PN-EN ISO 12185:2002
Oznaczenie grup węglowodorów aromatycznych w średnich destylatach. Metoda wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detektorem współczynnika załamania światła.	PN-EN 12916:2003
Oznaczenie zawartości siarki w paliwach do pojazdów samochodowych. Metoda fluorescencji w nadfiolecie.	PN-EN ISO 20846:2012
Oznaczenie zawartości siarki w paliwach do pojazdów samochodowych. Rentgenowska spektrometria fluorescencyjna z dyspersją fali.	PN-EN ISO 20884:2012
Oznaczenie temperatury zapłonu. Metoda zamkniętego tygla Pensky'ego–Martensa.	PN-EN ISO 2719:2007
Oznaczenie pozostałości po koksowaniu. Metoda mikro.	PN-EN ISO 10370:1999
Oznaczenie pozostałości po spopieleniu.	PN-EN ISO 6245:2008
Oznaczenie wody. Miareczkowanie kulometryczne metodą Karla Fischera.	PN-EN ISO 12937:2005
Oznaczenie całkowitej zawartości zanieczyszczeń w średnich destylatach, olejach napędowych oraz estrach metylowych kwasów tłuszczowych.	PN-EN ISO 12662:2014-05
Oznaczenie lepkości kinematycznej i obliczanie lepkości dynamicznej.	PN-EN ISO 3104:2004

BADANIA WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNYCH	
Oznaczenie	Metoda badania
Oznaczenie składu frakcyjnego metodą destylacji pod ciśnieniem atmosferycznym.	PN-EN ISO 3405:2012
Oznaczenie stabilności oksydacyjnej metodą przyspieszonego utleniania. Estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME) jako samoistne paliwo i ich mieszaniny z olejem napędowym.	PN-EN 15751:2010
Oznaczenie stabilności oksydacyjnej średnich destylatów paliwowych.	PN-EN ISO 12205:2011
Oznaczenie temperatury zablokowania zimnego filtra.	PN-EN 116:2001
Oznaczenie temperatury mętnienia.	PN-ISO 3015:1997
Oznaczenie zawartości estrów i estru metylowego kwasu linolenowego.	PN-EN 14103:2012
Oznaczenie temperatury zapłonu. Szybka metoda równowagowa w tyglu zamkniętym.	PN-EN ISO 3679:2007
Oznaczenie stabilności oksydacyjnej (test przyspieszonego utleniania). Estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME).	PN-EN 14112:2004
Oznaczenie liczby kwasowej. Estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME).	PN-EN 14104:2004
Oznaczenie liczby jodowej estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME). Metoda obliczeniowa na podstawie danych z chromatografii gazowej.	PN-EN 16300:2012
Oznaczenie estrów metylowych wielonienasyconych kwasów tłuszczowych (≥ 4 wiązania podwójne) – PUFA – metodą chromatografii gazowej. Estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME) do silników o zapłonie samoczynnym (Diesla).	PN-EN 15779+A1:2013-12
Oznaczenie zawartości metanolu. Estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME).	PN-EN 14110:2004
Oznaczenie zawartości wolnego i ogólnego glicerolu oraz mono-, di- i triacylogliceroli. Estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME).	PN-EN 14105:2012

BADANIA WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNYCH	
Oznaczenie	Metoda badania
Oznaczanie popiołu siarczanowego w olejach smarowych i dodatkach.	PN-ISO 3987:2014-05
Oznaczanie zawartości Ca, K, Mg i Na metodą optycznej emisyjnej analizy spektralnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP OES). Estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME).	PN-EN 14538:2008
Oznaczanie zawartości fosforu metodą spektrometrii emisyjnej z plazmą sprzężoną indukcyjnie (ICP). Estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME).	PN-EN 14107:2004
Oznaczanie stabilności oksydacyjnej metodą szybkiego utleniania w małej skali. Paliwa i mieszaniny ze średnich destylatów naftowych i estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME).	PN-EN 16091:2011
Standard Test Method for Trace Nitrogen in Liquid Petroleum Hydrocarbons by Syringe/ Inlet Oxidative Combustion and Chemiluminescence Detection.	ASTM D 4629-12
BADANIA WŁAŚCIWOŚCI UŻYTKOWYCH	
Oznaczenie	Metoda badania
Korodujące działanie na miedź. Badanie na płycie miedzianej.	PN-EN ISO 2160:2004
Ocena smarności z zastosowaniem aparatu o ruchu posuwisto-zwrotnym wysokiej częstotliwości (HFRR). Część 1: Metoda badania.	PN-EN ISO 12156-1:2008
Standard Test Method for Rust-Preventing Characteristics of Inhibited Mineral Oil in the Presence of Water.	ASTM D 665-12 Procedure A
Determining Corrosive Properties of Cargoes in Petroleum Product Pipelines.	NACE TM0172-2001
Standard Test Method for Water Reaction of Aviation Fuels.	ASTM D 1094-07

BADANIA WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNYCH	
Oznaczenie	Metoda badania
Standard Practice for Evaluation of Antimicrobials in Liquid Fuels Boiling Below 390°C.	ASTM E 1259-10
Determination of the Viable Aerobic Microbial Content of Fuels and Fuel Components Boiling Below 390°C. Filtration and Culture Method.	IP-385-99
Determination of the Foaming Tendency of Diesel Fuels.	NF M07-075:1997
Kompatybilność komponentów pakietu dodatków.	Metoda ITN 9.97
BADANIA SILNIKOWE	
Oznaczenie	Metoda badania
Oznaczanie właściwości zapłonowych olejów napędowych. Metoda silnikowa oznaczania liczby cetanowej.	PN-EN ISO 5165:2003
Procedure for Diesel Engine Injector Nozzle Coking Test (PSA XUD9A/L 1.9 Litre 4 Cylinder indirect injection diesel engine).	CEC F-23-01
Diesel engines. Calibrating nozzle, delay pintle type.	ISO 4010:1998
Direct Injection, Common Rail Diesel Engine Nozzle Coking Test.	CEC F-98-08

3.7 Charakterystyka olejów napędowych i estrów metylowych kwasów tłuszczowych stosowanych w badaniach

W prezentowanej pracy bazowe oleje napędowe o ultraniskiej zawartości siarki pochodziły z produkcji przemysłowej krajowego producenta paliw. Wymagania jakościowe, według normy PN-EN 590:2013-12 Oleje napędowe, oraz właściwości fizykochemiczne

bazowego oleju napędowego 2 klasy arktycznej przedstawiono w tabeli 11, a właściwości fizykochemiczne letniego bazowego oleju napędowego gatunku B niezawierającego FAME – w tabeli 12.

Tabela 11. Wymagania dla oleju napędowego 2 klasy arktycznej według PN-EN 590:2013-12 oraz właściwości fizykochemiczne arktycznego bazowego oleju napędowego

Właściwość	Jednostka	Wymagania wg PN-EN 590:2013-12 2. klasa arktyczna		Bazowy olej napędowy arktyczny
		Zakres		
		minimum	maksimum	
Liczba cetanowa		51,0	–	51,2
Indeks cetanowy		46,0	–	50,9
Gęstość w temp. 15°C	[kg/m ³]	800,0	840,0	814,0
Zawartość węglowodorów aromatycznych	[% (m/m)]	–	–	–
Zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych	[% (m/m)]	–	8,0	2,0
Zawartość siarki	[mg/kg]	–	10,0	8,3
Zawartość azotu	[mg/kg]	–	–	3,0
Temperatura zapłonu	[°C]	powyżej 55,0	–	65,0
Pozostałość po koksowaniu (w 10% pozostałości destylacyjnej)	[% (m/m)]	–	0,30	0,030
Pozostałość po spopieleniu	[% (m/m)]	–	0,01	pon. 0,0010
Zawartość zanieczyszczeń stałych	[mg/kg]	–	24	4
Odporność na utlenianie	[g/m ³] [h]	– 20	25 –	– 24

Właściwość	Jednostka	Wymagania wg PN-EN 590:2013-12 2. klasa arktyczna		Bazowy olej napędowy arktyczny
		Zakres		
		minimum	maksimum	
Lepkość kinematyczna w 40°C	[mm ² /s]	1,50	4,00	1,84
Skład frakcyjny do 180°C destyluje	[% (V/V)]	–	10,0	–
do 340°C destyluje	[% (V/V)]	95,0	–	–
10% (V/V) destyluje do temp.	[°C]	–	–	199,5
50% (V/V) destyluje do temp.	[°C]	–	–	231,5
90% (V/V) destyluje do temp.	[°C]	–	–	279,5
95% (V/V) destyluje do temp.	[°C]	–	–	289,5
Temperatura końca destylacji	[°C]	–	–	297,5
do 250°C przedestylowało	[°C]	–	–	68,8
Temperatura mętnienia	[°C]	–	–22	–35
Temperatura zblokowania zimnego filtra (CFPP)	[°C]	–	–32	–36
Estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME)	[% (V/V)]	–	–	brak

Tabela 12. Wymagania normy według PN-EN 590:2013-12 dla oleju napędowego oraz właściwości fizykochemiczne letniego bazowego oleju napędowego (gatunek B)

Właściwość	Jednostka	Wymagania wg PN-EN 590:2013-12		Bazowy olej napędowy (gatunek B)
		Zakres		
		minimum	maksimum	
Liczba cetanowa		51,0	–	51,5
Indeks cetanowy		46,0	–	–
Gęstość w temp. 15°C	[kg/m ³]	820,0	845,0	829,0

Właściwość	Jednostka	Wymagania wg PN-EN 590:2013-12		Bazowy olej napędowy (gatunek B)
		Zakres		
		minimum	maksimum	
Zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych	[% (m/m)]	–	8,0	3,0
Zawartość siarki	[mg/kg]	–	10,0	4,2
Zawartość azotu	[mg/kg]	–	–	4,0
Temperatura zapłonu	[°C]	powyżej 55,0	–	65,0
Pozostałość po koksowaniu (w 10% pozostałości destylacyjnej)	[% (m/m)]	–	0,3	0,03
Pozostałość po spopieleniu	[% (m/m)]	–	0,010	pon. 0,010
Zawartość wody	[mg/kg]	–	200	–
Zawartość zanieczyszczeń	[mg/kg]	–	24	3,0
Odporność na utlenianie	[g/m ³] [h]	– 20	25 –	– 23,0
Lepkość kinematyczna w 40°C	[mm ² /s]	2,0	4,5	2,54
Skład frakcyjny				
do 250°C destyluje	[% (V/V)]	–	<65	43,3
do 350°C destyluje	[% (V/V)]	85	–	95,8
10% (V/V) destyluje do temp.	[°C]	–	–	205,1
50% (V/V) destyluje do temp.	[°C]	–	–	258,5
90% (V/V) destyluje do temp.	[°C]	–	–	325,4
95% (V/V) destyluje do temp.	[°C]	–	360	344,6
Koniec destylacji	[°C]	–	–	355,2
Estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME)	[% (V/V)]	–	7,0	brak

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 13. Wymagania jakościowe oleju napędowego według normy PN-EN 590:2013-12 i właściwości fizykochemiczne bazowego oleju napędowego letniego gatunku 2 zawierającego 7% (V/V) FAME przedstawiono w tabeli 14.

Tabela 13. Wymagania jakościowe według normy PN-EN 14214+A1:2014-04 oraz właściwości fizykochemiczne RME

Właściwość	Jednostka	Wymagania według 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 ³]	860	900	882
Lepkość kinematyczna w temp. 40°C	[mm ² /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

Właściwość	Jednostka	Wymagania według PN-EN 14214+A1:2014-04		RME
		Zakres		
		minimum	maksimum	
Stabilność oksydacyjna w temp. 110°C	[h]	8,0	–	12,5*
Liczba kwasowa	[mg KOH/g]	–	0,50	0,29
Liczba jodowa	[g jodu/100g]	–	120	116
Zawartość estru metylowego kwasu linolenowego	[% (m/m)]	–	12,0	7,3
Zawartość estrów metylowych kwasów polienowych (zawierających co najmniej 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 – Bioxiten®60

Tabela 14. 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 temperaturze 15°C	[kg/m ³]	820,0	845,0	833,0
Zawartość wielopierscieniowych węglowodorów 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 spopieleniu	[% (m/m)]	–	0,01	pon. 0,01
Zawartość wody	[mg/kg]	–	200	–
Zawartość zanieczyszczeń	[mg/kg]	–	24	4,0
Odporność na utlenianie	[g/m ³] [h]	– 20	25 –	– 23
Lepkość kinematyczna w 40°C	[mm ² /s]	–	2,00	2,54

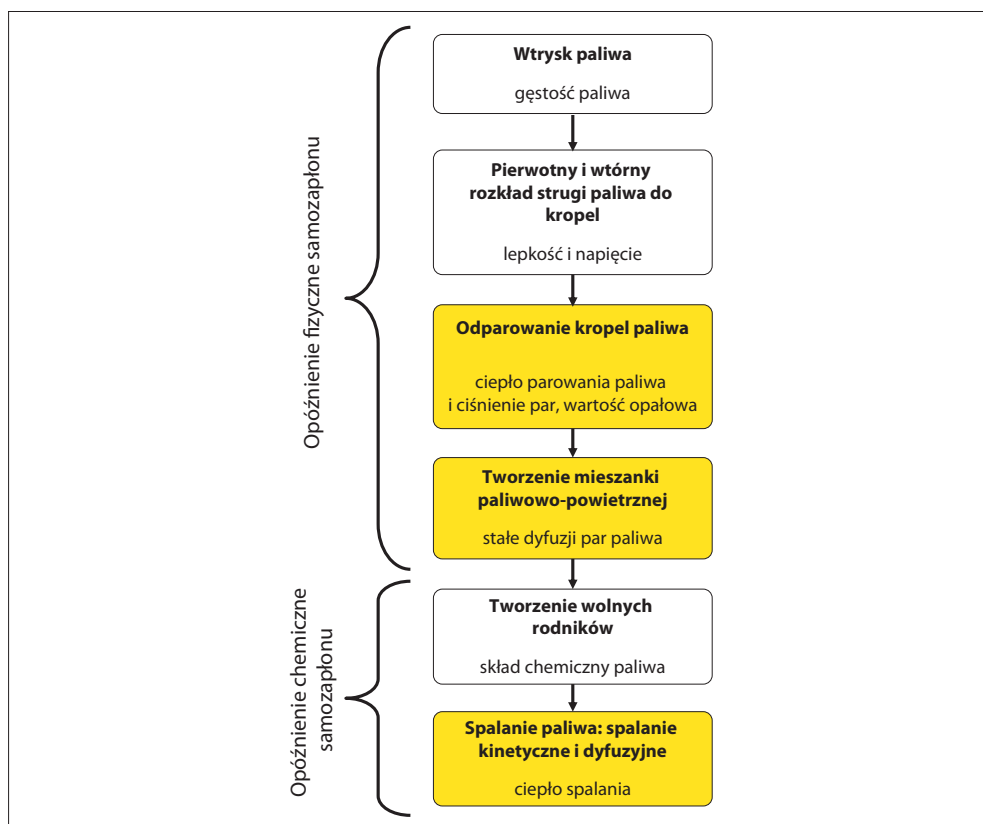
Właściwość	Jednostka	Wymagania wg PN-EN 590:2013-12		Bazowy olej napędowy letni (gatunek B)
		Zakres		
		minimum	maksimum	
Skład frakcyjny				
do 250°C destyluje	[% (V/V)]	–	<65	40
do 350°C destyluje	[% (V/V)]	85	–	95
10% (V/V) destyluje do temp.	[°C]	–	–	207
50% (V/V) destyluje do temp.	[°C]	–	–	266
90% (V/V) destyluje do temp.	[°C]	–	–	344,5
95% (V/V) destyluje do temp.	[°C]	–	360	359
Koniec destylacji	[°C]	–	–	368
Estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME)	[% (V/V)]	–	7,0	7,0

3.8 Właściwości zapłonowe oleju napędowego oraz wpływ dodatku cetanowego na właściwości użytkowe i czystość wtryskiwaczy

Propozycja WWFC 2013 dla 4 i 5 kategorii oleju napędowego zaleca, by olej napędowy zawierający 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 równą minimum 55 jednostek. Znany jest również ze Światowej Karty Paliw (WWFC 2013) korzystny wpływ liczby cetanowej na rozruch silnika w niskich temperaturach, jak również na emisję hałasu, cząstek stałych (PM), tlenku węgla (CO), tlenków azotu (NO_x) i niespalonych węglowodorów (HC) [113, 195, 196].

Paliwa posiadające liczbę cetanową równą 55 jednostek obniżają emisję węglowodorów do 40%. Wzrost liczby cetanowej oleju napędowego ma znaczący wpływ na zmniejszenie zużycia paliwa, szczególnie w przypadku silników pracujących pod stosunkowo niewielkim obciążeniem, a więc w samochodach osobowych i lekkich pojazdach dostawczych [113]. Wyższa liczba cetanowa oleju napędowego umożliwi kontrolę opóźnienia zapłonu

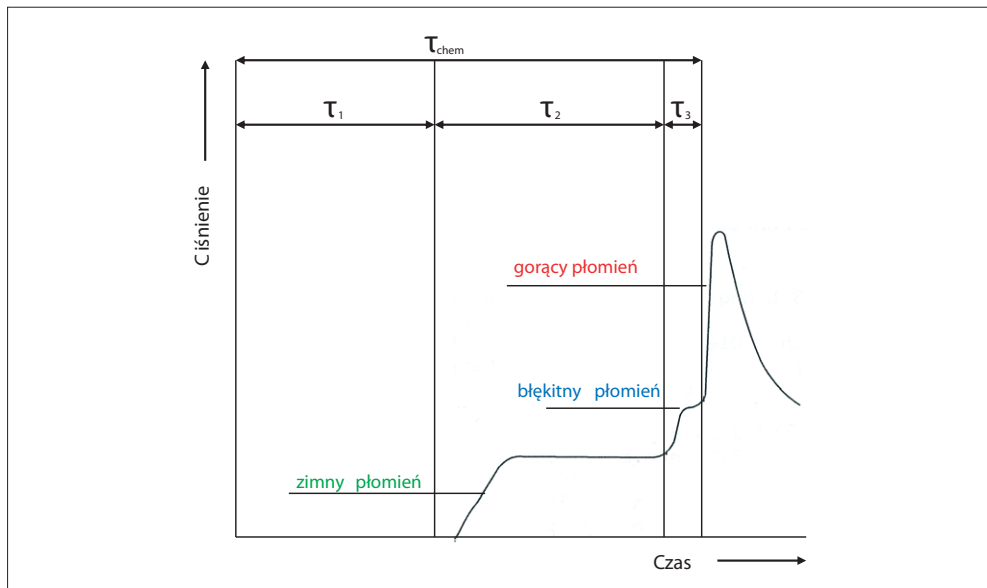
i przebieg stabilnego spalania, szczególnie w nowoczesnych silnikach wyposażonych w wysokociśnieniowe układy wtrysku paliwa, zwane *High Pressure Common Rail System* (HPCRS), i recyrkulację spalin. Olej napędowy o wyższej liczbie cetanowej poprawia właściwości rozruchowe silnika w niskich temperaturach, zmniejszając jego cykl rozruchowy. 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 liczonym pomiędzy początkiem wtrysku paliwa a początkiem spalania wybuchowego, które powoduje wyraźny wzrost ciśnienia [81]. Okres opóźnienia samozapłonu może być wyrażony w milisekundach lub kątach obrotu wału korbowego silnika przed górnym martwym położeniem tłoka [197].



Rys. 58. Wpływ właściwości fizykochemicznych oleju napędowego na proces tworzenia mieszanki paliwowo-powietrznej i przebieg procesu samozapłonu w silniku o zapłonie samoczynnym według [198, 199]

Ze względu na charakter zjawisk fizykochemicznych towarzyszących opóźnieniu samozapłonu rozróżnia się dwie części okresu opóźnienia samozapłonu: fizyczną i chemiczną. Okres opóźnienia samozapłonu zależy od właściwości fizykochemicznych paliwa, co przedstawiono na rysunku 58 [198, 199].

Część fizyczna opóźnienia samozapłonu obejmuje czas od chwili wtrysku paliwa do momentu, gdy 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 chemicznego samozapłonu jest dużo krótszy od opóźnienia fizycznego samozapłonu i w sposób istotny zależy od temperatury, jak również od 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 59.



Rys. 59. Przebieg zmiany ciśnienia w funkcji czasu dla opóźnienia chemicznego samozapłonu τ_{chem}

Według Zabłockiego [200], 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 τ_{Chem} jest sumą τ_1, τ_2, τ_3 i wynosi

$$\tau_{\text{Chem}} = \tau_1 + \tau_2 + \tau_3 \quad (1)$$

przy czym:

- τ_1 oznacza okres opóźnienia zimnych płomieni,
- τ_2 oznacza okres opóźnienia niebieskich płomieni,
- τ_3 oznacza okres opóźnienia gorących płomieni.

Pierwsza faza utleniania i spalania oleju napędowego zachodzi w zakresie temperatur od 380°C do 480°C i obejmuje obszar inicjacji przedzapłonowych reakcji chemicznych i pojawienie się zimnych płomieni. Całkowita szybkość procesu spalania 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 (2) i (3) – powstają dwa rodniki alkilowe lub jeden rodnik alkilowy i rodnik wodoru.



Reakcje (2 i 3) opisują zerwanie wiązań kowalencyjnych z wytworzeniem dwóch rodników i są zależne od struktury cząsteczki. Przeniesienie wodoru między rodnikiem a cząsteczką węglowodoru może być również generowane przez inne reaktywne rodniki według reakcji (4).

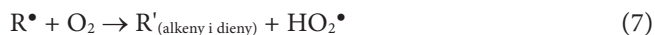
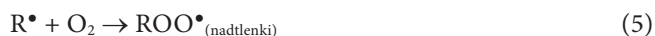


gdzie:

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

Alkilorodniki mogą ulegać wewnętrznej izomeryzacji oraz dalszemu rozkładowi (β -rozkładowi), tworząc cząsteczki z podwójnym wiązaniem.

Druga faza rozwoju utleniania i spalania oleju napędowego, zachodząca w zakresie temperatur od 480°C do 630°C, wiąże się z pojawieniem błękitnych płomieni, wzrostem ciśnienia i temperatury oraz reakcją wolnych rodników węglowodorowych z tlenem według reakcji (5), (6) i (7).



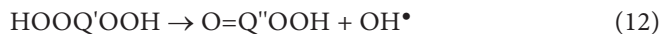
Alkilonadtlenki ROO^{\bullet} ulegają wewnętrznej izomeryzacji poprzez transfer wodoru, tworząc rodnik wodoronadtlenku według reakcji (8).



Utworzony rodnik wodoronadtlenku ulega reakcji (9) z tlenem, tworząc nadtlenek wodoronadtlenku, lub rozkładowi według reakcji (10) do rodnika hydroksylowego $\bullet OH$ i cyklicznego eteru.



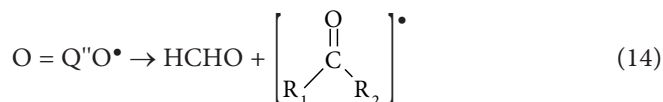
Nadtlenek wodoronadtlenku ulega natomiast wewnętrznej izomeryzacji z przeniesieniem wodoru i rozkładowi do ketowodoronadtlenku (*ketohydroperoxide*) i rodnika hydroksylowego według reakcji (11) i (12).



Ketowodoronadtlenek tworzy dwa rodniki: rodnik karbonylowy i rodnik hydroksylowy według reakcji (13).



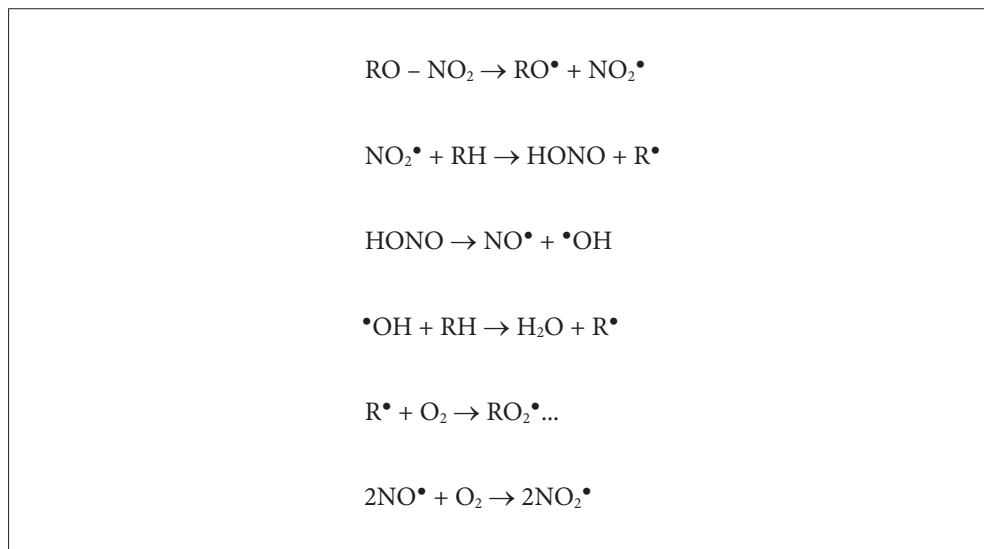
Rodnik karbonylowy ulega rozkładowi do aldehydu (najczęściej formaldehydu) i rodnika ketylowego według reakcji (14).



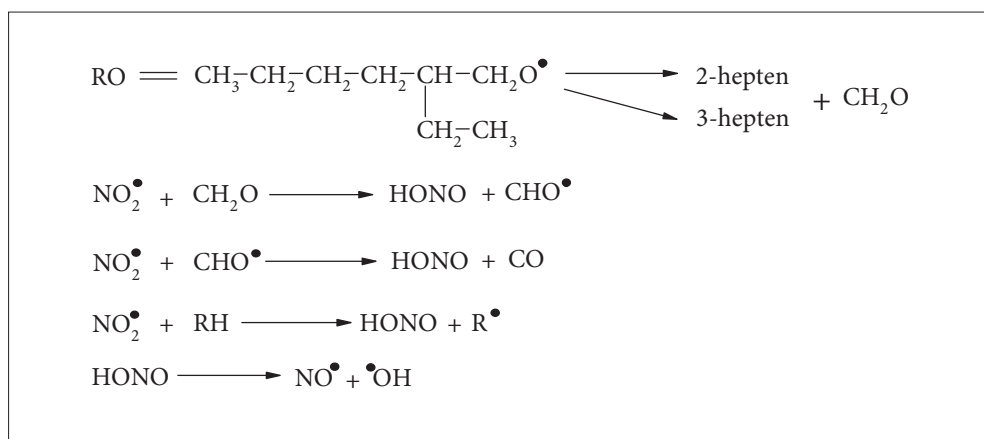
Okres opóźnienia błękitnych płomieni trwa krótko, a uwolniona w trakcie wyżej wymienionych reakcji energia prowadzi do pojawienia się gorących płomieni i spalania wybuchowego węglowodorów, któremu towarzyszy gwałtowny wzrost temperatury, ciśnienia i emisji światła widzialnego [201–207].

Według Ghosha [208], przebieg reakcji przedzapłonowych w obszarze zimnego i błękitnego płomienia modyfikują alkiloazotany stosowane jako dodatki zwiększające liczbę cetanową. Mechanizm przebiegu reakcji chemicznych zmniejszających opóźnienie zapłonu (τ_{Chem}) oleju napędowego przy użyciu alkiloazotanu przedstawiono na rysunku 60.

Znany i stosowany jako dodatek modyfikujący samozapłon oleju napędowego azotan 2-etyloheksylu (2-EHN), ulegając rozkładowi w temperaturze 198–244°C, tworzy wysokoaktywny formaldehyd, który w interakcji z NO_2 daje początek rozwojowi szybkich egzotermicznych rozgałęzionych reakcji łańcuchowych według schematu przedstawionego na rysunku 61 [209].



Rys. 60. Mechanizm przebiegu reakcji chemicznych zmniejszający opóźnienie zapłonu (τ_{Chem}) oleju napędowego przy użyciu alkiloazotanu [208]



Rys. 61. Rozkład azotanu 2-etyloheksyloвого (2-EHN) do formaldehydu i zapoczątkowanie rozgałęzionej reakcji łańcuchowej [209]

Ponieważ pomiar opóźnienia zapłonu w silniku o zapłonie samoczynnym jest trudny do wykonania, skłonność do samozapłonu oleju napędowego oznacza się w sposób względny za pomocą umownego wskaźnika, którym jest liczba cetanowa.

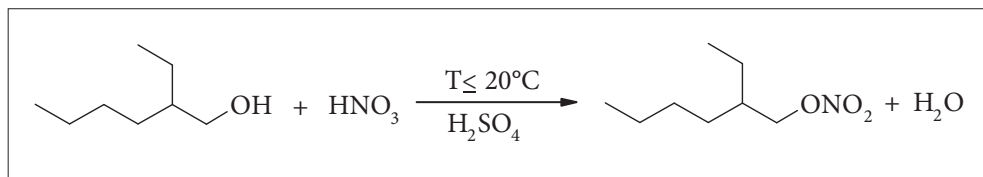
Liczbę cetanową oznacza się w jednocyndrowym czterosurowym silniku testowym CFR o zapłonie samoczynnym z pośrednim wtryskiem paliwa, wyposażonym w cylindryczną komorę wstępną. Stopień sprężenia silnika testowego jest regulowany w zakresie od 8:1 do 36:1 za pomocą pokrętła do ręcznego przesuwania tłoka umieszczonego w cylindrycznej komorze wstępnej. Opóźnienie samozapłonu utrzymuje się na stałym poziomie wynoszącym 2,41 ms, co odpowiada 13° kąta obrotu wału korbowego silnika przed górnym martwym położeniem przy prędkości obrotowej silnika wynoszącej 900 obrotów na minutę. Kąt wyprzedzenia wtrysku paliwa powinien być równy 13° OWK przed górnym martwym położeniem tłoka, a temperatura powietrza dolotowego i wody chłodzącej płaszczu cylindra – odpowiednio 66°C i 100°C. Ciśnienie otwarcia rozpylacza powinno wynosić 10,3±0,34 MPa [210–212].

Przy pomiarze liczby cetanowej porównuje się skłonności oleju napędowego do samozapłonu z paliwem wzorcowym. Jako paliwo wzorcowe stosowane są n-cetan (n-heksadekan-C₁₆H₃₄) o liczbie cetanowej równej 100 jednostek oraz izo-cetan (2,2,4,4,6,8,8-heptametylononan) o liczbie cetanowej równej 15. Heptametylononan i n-heksadekan oraz mieszanki tych składników wyrażone w procentach objętościowych są obecnie używane do definiowania skali liczb cetanowych i wyrażone za pomocą równania (15).

$$LC = \%_{(n\text{-heksadekanu})} + 0,15\%_{(\text{heptametylononanu})} \quad (15)$$

Kontrolowanie samozapłonu *Controlled Auto-Ignition* (CAI) oraz poznanie podstawowych mechanizmów procesu spalania wysokotemperaturowego *High Temperature Combustion* (HTC) i niskotemperaturowego *Low Temperature Combustion* (LTC) jest przedmiotem ciągłych badań wpływu różnych dodatków uszlachetniających, które modyfikują przebieg tych procesów [213, 214].

W badaniach właściwości zapłonowych olejów napędowych w prezentowanej pracy zastosowano jako dodatek modyfikujący samozapłon azotan 2-etyloheksylu (2-EHN) produkcji Nitroerg SA, powstający w procesie estryfikacji 2-etyloheksanolu stężonym kwasem azotowym w obecności kwasu siarkowego jako katalizatora O-nitrowania według reakcji przedstawionej na rysunku 62 [215].



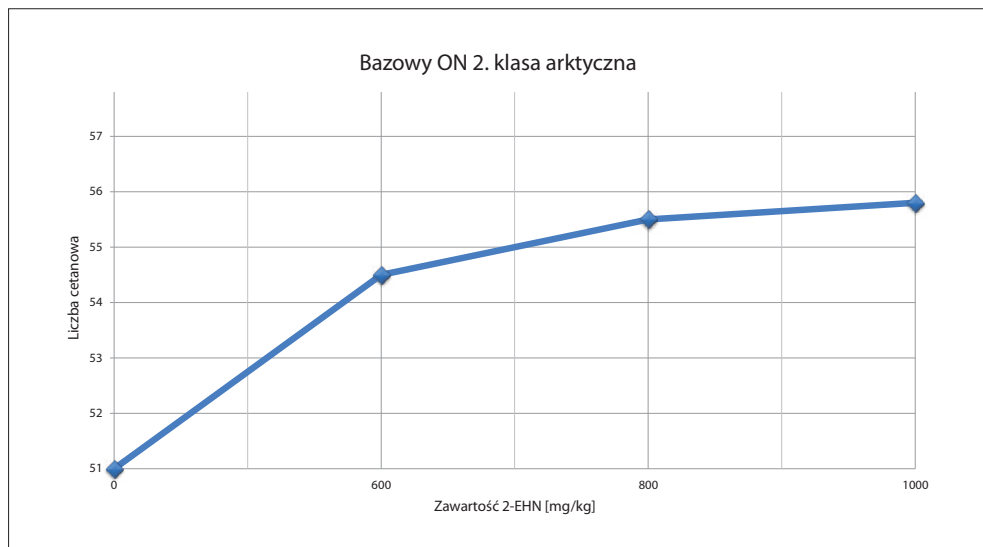
Rys. 62. Reakcja powstawania azotanu 2-etyloheksylu (2-EHN)

Właściwości fizykochemiczne dodatku podwyższającego liczbę cetanową Nitro-cet® 50 przedstawiono w tabeli 15.

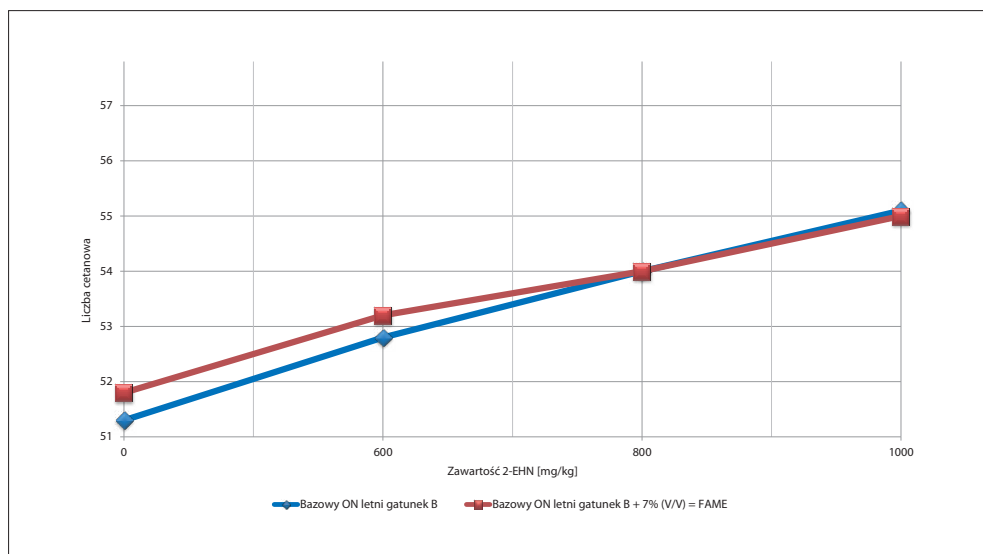
Tabela 15. Właściwości fizykochemiczne dodatku Nitro-cet® 50

Badane parametry	Jednostka	Wyniki badań
Barwa w skali Hazena		25
Gęstość w temperaturze 20°C	[kg/m ³]	964
Gęstość w temperaturze 15°C	[kg/m ³]	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 ₃)	[mg/kg]	30

Ocenę właściwości zapłonowych (liczba cetanowa) oznaczano w silniku CFR według normy PN-EN ISO 5165 i przedstawiono na rysunkach 63 i 64.



Rys. 63. Ocena właściwości zapłonowych dla bazowego oleju napędowego 2. klasy arktycznej uszlachetnionej 2-EHN



Rys. 64. Ocena właściwości zapłonowych dla bazowego oleju napędowego letniego (gatunek B) uszlachetnionego 2-EHN

Udział 7% (V/V) FAME w oleju napędowym o ultraniskiej zawartości siarki zmniejsza stabilność oksydacyjną paliwa, co powoduje jego przyspieszoną degradację w czasie magazynowania i eksploatacji. Stabilność paliwa to jego odporność na procesy degradacji i utratę właściwości, dzięki którym spełnia 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 hydrolizie;
- w przypadku nienależytego utrzymania zbiorników w czystości ulega zakażeniu mikrobiologicznemu.

Utlenianie estrów kwasów tłuszczowych (FAME) to złożony proces. Rozpoczyna się od powstawania nadtlenczków i wodoronadtlenków jako pierwotnych produktów utleniania, które uczestniczą w mechanizmie tworzenia 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 zależą od składu frakcyjnego oleju i udziału FAME jako biokomponentu. Skłonność do utleniania biokomponentu, znana z literatury jako indeks stabilności oksydacyjnej OX – opisany wzorem (16), zależy od udziału nienasyconych estrów metylowych kwasów tłuszczowych w matrycy FAME [216].

$$OX = \frac{0,02(\%O) + (\%L) + 2(\%Ln)}{100} \quad (16)$$

gdzie:

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

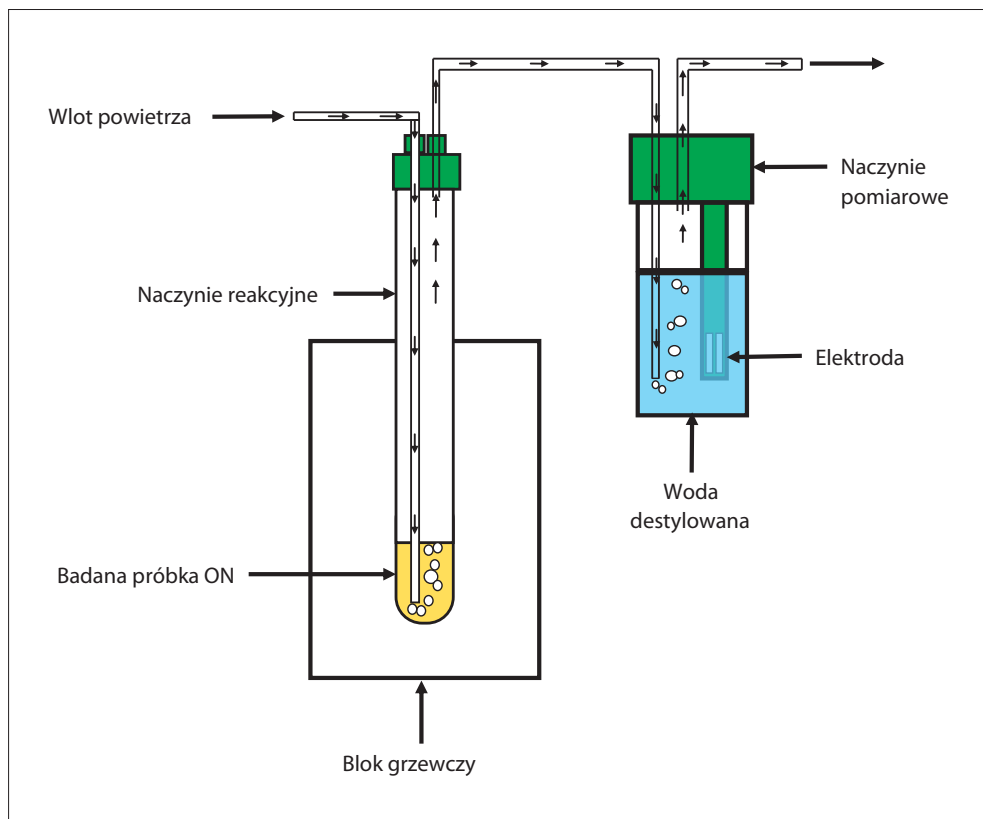
L – oznacza zawartość procentową kwasu linolowego (18:2);

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

Wymagania Światowej Karty Paliw (WWFC 2013) dla oleju napędowego kategorii 4 zawierającego 5,0% (V/V) FAME dotyczące odporności na utlenianie są następujące:

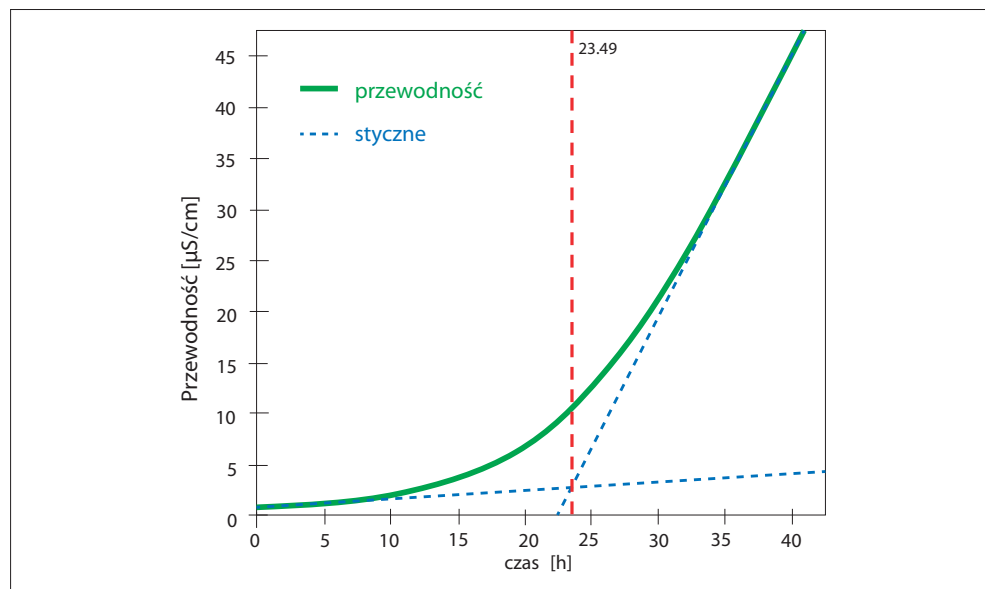
- odporność na utlenianie metodą 2a według normy EN 15751:2009 Determination of oxidation stability by accelerated oxidation method powinna wynosić minimum 35 godzin;
- odporność na utlenianie metodą 2c według normy EN 16091:2011 Determination of oxidation stability by rapid small scale oxidation method powinna wynosić minimum 65 minut [113].

Badania według normy EN 15751:2009 wykonuje się w aparacie o nazwie handlowej Rancimat® produkowanym przez Metrohm AG, którego schemat przedstawiono na rysunku 65.



Rys. 65. Schemat aparatu Rancimat®

W badaniu tym przez próbkę oleju napędowego wielkości $7,5 \pm 0,1$ g przepuszcza się strumień oczyszczonego powietrza przy przepływie 10 l/h w temperaturze 110°C . Lotne związki, uwalniane z próbki w procesie utleniania, przechodzą wraz z powietrzem do naczynia pomiarowego zawierającego wodę demineralizowaną lub destylowaną oraz zaopatrzonego w elektrodę do pomiaru przewodności właściwej. Elektroda połączona jest z jednostką pomiarową i rejestrującą. Wskazuje ona koniec okresu indukcji w chwili, gdy przewodność właściwa zaczyna gwałtownie wzrastać. Przyspieszony wzrost jest spowodowany dysocjacją lotnych kwasów karboksylowych, które tworzą się w procesie utleniania i zostają zaabsorbowane w wodzie. Wyniki są rejestrowane w sposób graficzny i pozwalają wyznaczyć okres indukcyjny – *Induction Period* (IP) – badanej próbki. Punkt przegięcia jest obliczany na podstawie przecięcia dwóch stycznych, co pokazano na rysunku 66.

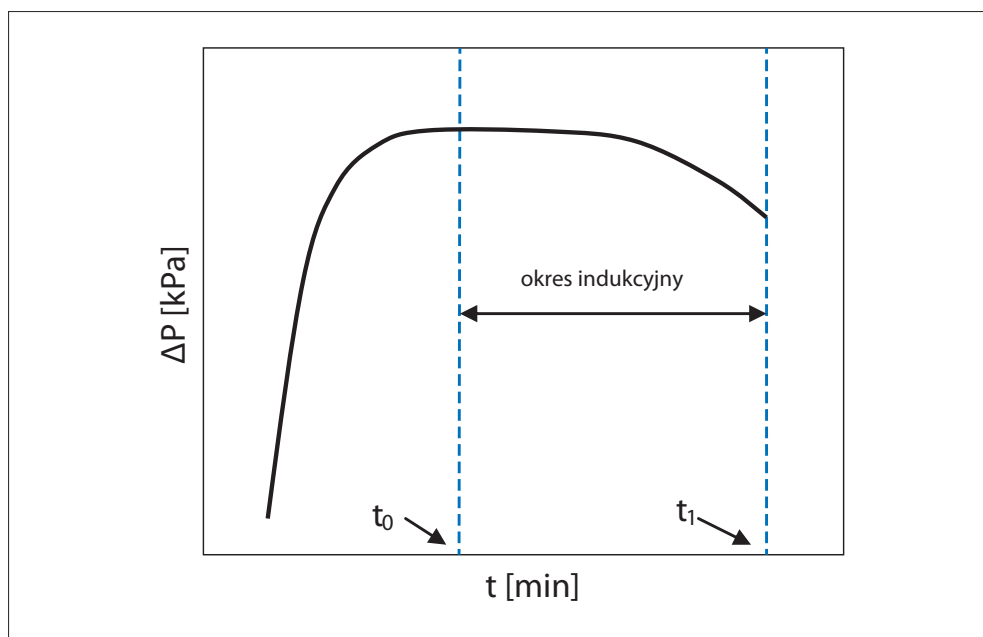


Rys. 66. Graficzne wyznaczenie okresu indukcji w godzinach

Oznaczenie odporności na utlenianie metodą 2c w temperaturze 140°C i przy ciśnieniu 700 kPa określa stabilność oleju napędowego i symuluje warunki panujące w układzie wtryskowym paliwa, które – chłodząc końcówkę iglicy wysokociśnieniowego wtryskiwacza – powraca przelewem z wtryskiwacza do zbiornika paliwowego (rysunek 11). Paliwo to,

wielokrotnie cyrkulując pomiędzy wtryskiwaczem a zbiornikiem paliwowym, jest narażane na temperaturową i oksydacyjną degradację.

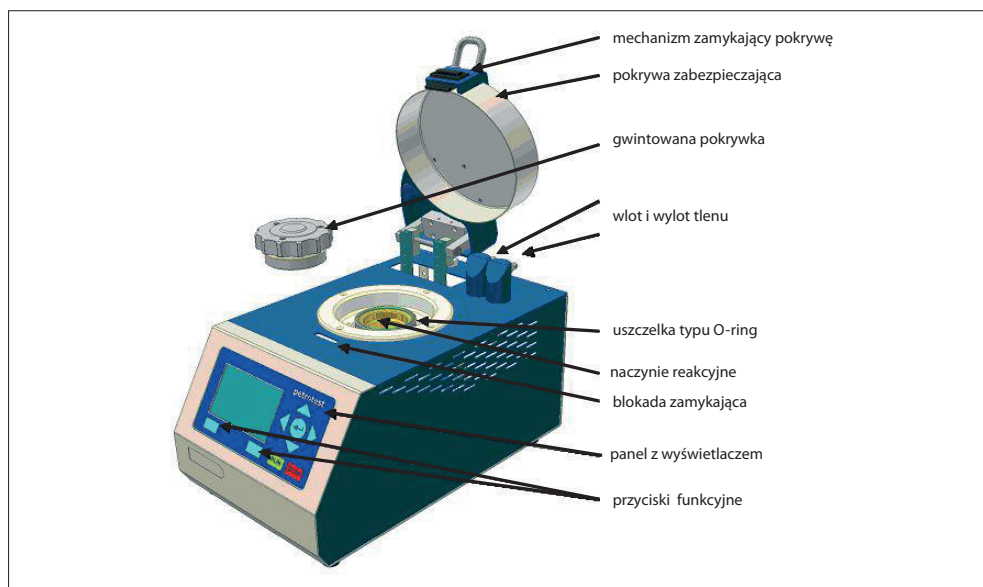
Oznaczenie odporności na utlenianie według EN 16091:2011, metodą szybkiego utleniania w małej skali, polega na tym, że próbkę oleju napędowego wielkości 5 ml umieszcza się w ciśnieniowym naczyniu reakcyjnym, zwiększa się ciśnienie do 700 kPa przy użyciu tlenu i ogrzewa próbkę do temperatury 140°C. Warunki te inicjują szybki proces utleniania, który jest mierzony przez spadek ciśnienia w ciśnieniowym naczyniu reakcyjnym. Okres indukcyjny, charakteryzujący odporność na utlenianie, oznaczany jest jako czas pomiędzy rozpoczęciem badania a punktem załamania, który określa się jako 10-proc. spadek ciśnienia w stosunku do ciśnienia maksymalnego w funkcji czasu w temperaturze badania 140±0,5°C. Ciśnienie w naczyniu reakcyjnym jest rejestrowane w odstępach 1 sekundy, aż do osiągnięcia punktu załamania. Na rysunku 67 przedstawiono profil ciśnienia podczas badania i wyznaczenia okresu indukcji, zaś na rysunku 68 zaprezentowano aparat Petro-OXY firmy Petrotest.



Rys. 67. Profil ciśnienia podczas badania i wyznaczenia okresu indukcji

t_0 – czas osiągnięcia maksymalnego ciśnienia

t_1 – czas osiągnięcia 10-proc. spadku ciśnienia



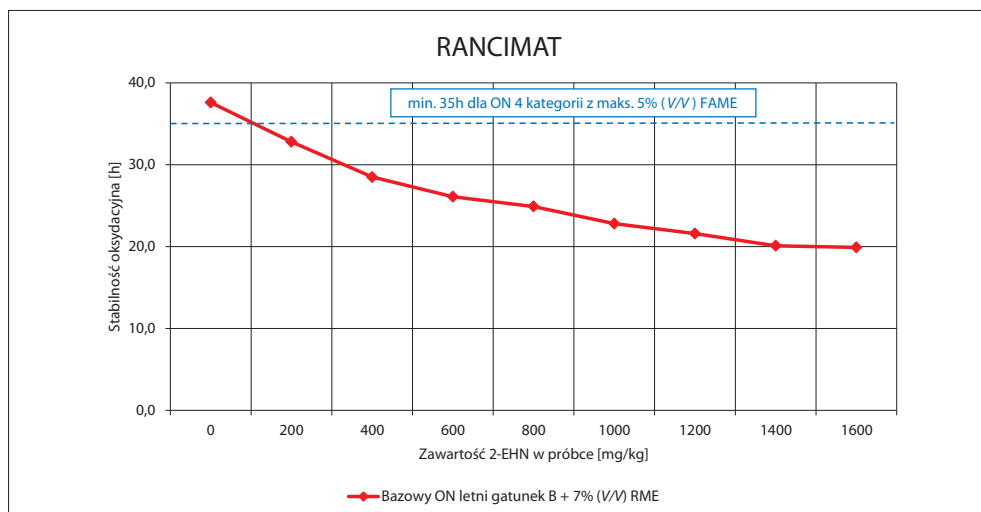
Rys. 68. Aparat PetroOXY firmy Petrotest

Wyniki badań wpływu azotanu 2-etyloheksylu na stabilność oksydacyjną bazowego oleju napędowego letniego (gatunek B) zawierającego 7% (V/V) RME przedstawiono w tabelach 16 i 17 oraz na rysunkach 69 i 70, a wpływ azotanu 2-etyloheksylu na stabilność oksydacyjną bazowego oleju napędowego (gatunek B) zawierającego 7% (V/V) RME, uszlachetnionego nowo opracowanym w Instytucie inhibitorem utleniania nowej generacji Petroxiten® 20, przedstawiono w tabelach 18 i 19 oraz na rysunkach 71 i 72.

Tabela 16. Wyniki badań za pomocą aparatu Rancimat wpływu 2-EHN na stabilność oksydacyjną dla bazowego 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

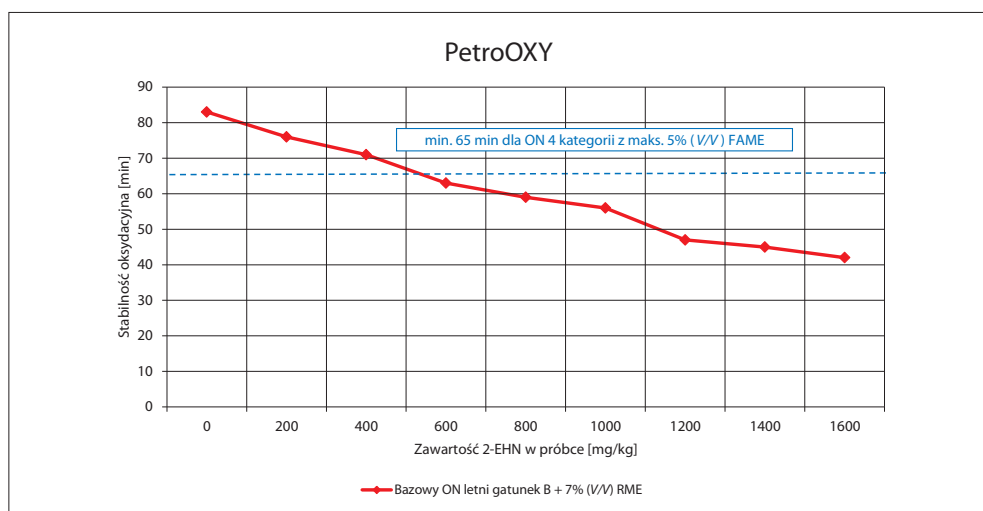
ON letni (gatunek B) + 7% (V/V) RME	
Zawartość 2-EHN [mg/kg]	Wynik badania [h]
400	28,5
600	26,1
800	24,9
1000	22,8
1200	21,6
1400	20,1
1600	19,9



Rys. 69. Wyniki badań za pomocą aparatu Rancimat wpływu 2-EHN na stabilność oksydacyjną dla bazowego ON letniego (gatunek B) + 7% (V/V) RME

Tabela 17. Wyniki badań za pomocą aparatu PetroOXY wpływu 2-EHN na stabilność oksydacyjną dla bazowego ON letniego (gatunek B) + 7% (V/V) RME

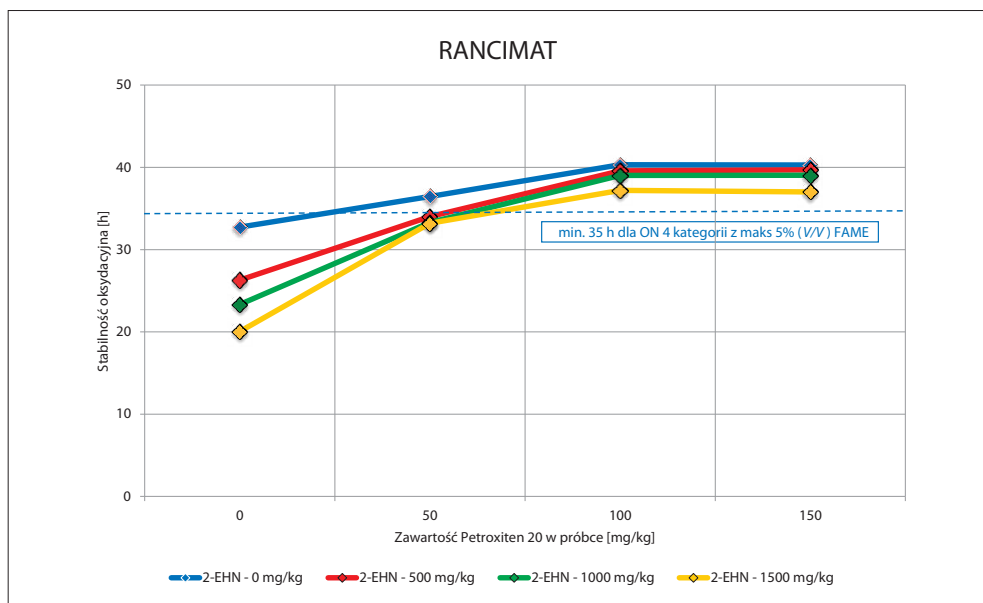
ON letni (gatunek B) + 7% (V/V) RME	
Zawartość 2-EHN [mg/kg]	Wynik badania [min]
0	83
200	76
400	71
600	63
800	59
1000	56
1200	47
1400	45
1600	42



Rys. 70. Wyniki badań za pomocą aparatu PetroOXY wpływu 2-EHN na stabilność oksydacyjną dla bazowego ON letniego (gatunek B) + 7% (V/V) RME

Tabela 18. Wyniki badań za pomocą aparatu Rancimat wpływu 2-EHN na stabilność oksydacyjną dla bazowego ON letniego (gatunek B) + 7% (V/V) RME uszlachetnionego inhibitorem utleniania Petroxiten® 20

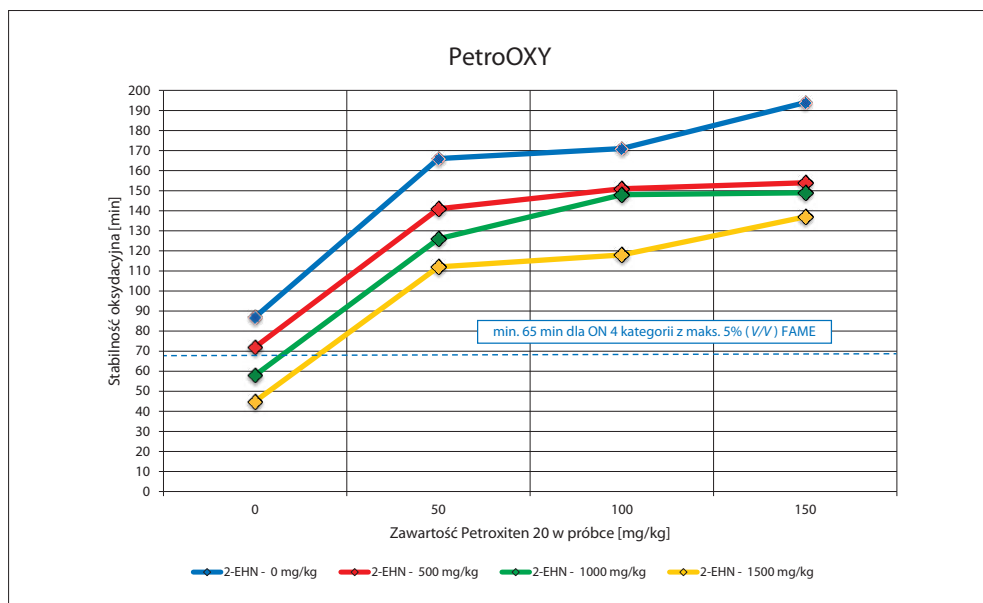
ON letni (gatunek B) + 7% (V/V) RME [h]				
Zawartość 2-EHN [mg/kg]	Zawartość Petroxiten® 20 [mg/kg]			
	0	50	100	150
0	32,74	36,46	40,32	40,28
500	26,29	34,02	39,58	39,69
1000	23,34	33,31	39,02	39,04
1500	20,05	33,20	37,20	37,01



Rys. 71. Wyniki badań za pomocą aparatu Rancimat wpływu 2-EHN na stabilność oksydacyjną dla bazowego ON letniego (gatunek B) + 7% (V/V) RME uszlachetnionego inhibitorem utleniania Petroxiten® 20

Tabela 19. Wyniki badań za pomocą aparatu PetroOXY wpływu 2-EHN na stabilność oksydacyjną dla bazowego 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. 72. Wyniki badań za pomocą aparatu PetroOXY wpływu 2-EHN na stabilność oksydacyjną dla bazowego ON letniego (gatunek B) + 7% (V/V) RME uszlachetnionego inhibitorem utleniania Petroxiten® 20

Poprawa właściwości zapłonowych oleju napędowego po zastosowaniu azotanu 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 bazowych olejów napędowych do zakoksowywania wtryskiwaczy czopikowych przeprowadzono w prezentowanej pracy według procedury CEC F-23-01 Procedure for Diesel Engine Injector Nozzle Coking Test (PSA XUD9 A/L).



Rys. 73. Stanowisko silnikowe Peugeot PSA XUD9 A/L

Stanowisko silnikowe do badań testowych przedstawione na rysunku 73 oparte jest o wolno ssący silnik czterosuwowy Peugeot XUD 9 o zapłonie samoczynnym z pośrednim wtryskiem, produkowany przez Peugeot Citroen (Peugeot Societe Anonyme – PSA) z przeznaczeniem do zastosowania w samochodach osobowych.

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

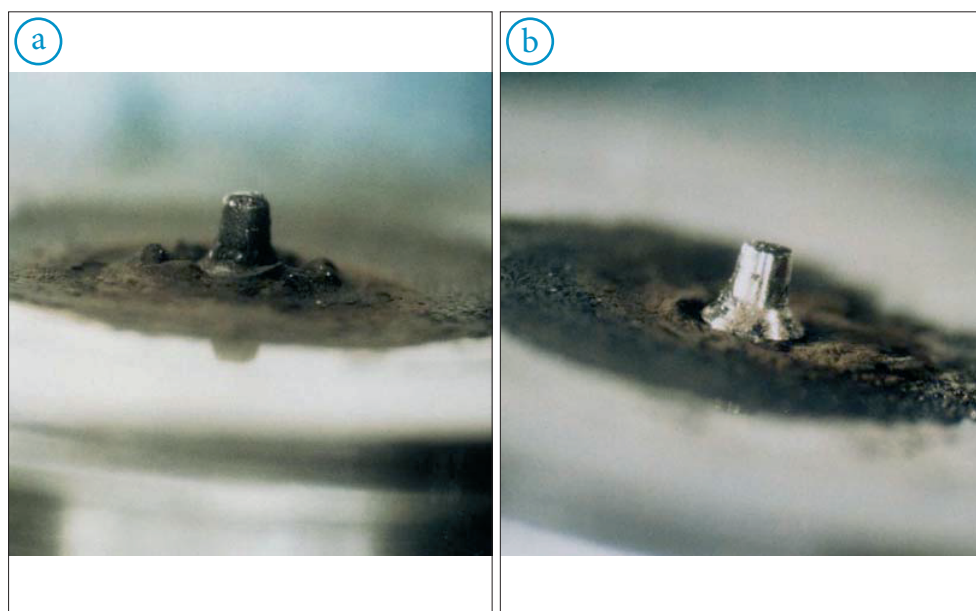
- czterocyldrowym,
- z dwoma zaworami na cylinder,
- o pojemności 1905 cm³,
- o mocy znamionowej 47 kW przy 4600 obrotów na minutę,
- o maksymalnym momencie obrotowym 118 Nm przy 2000 obrotów na minutę,
- z wtryskiem pośrednim wyposażonym w komorę wirową Ricardo,
- z wtryskiwaczami czopikowymi Lucasa RDNO SDC 6850 (nie-splaszczony),
- 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±2 Nm w czasie 30 sekund;
- faza druga.....3000±30 obrotów na minutę przy obciążeniu silnika 50±2 Nm w czasie 60 sekund;
- faza trzecia.....1300±30 obrotów na minutę przy obciążeniu silnika 35±2 Nm w czasie 60 sekund;
- faza czwarta.....1850±30 obrotów na minutę przy obciążeniu silnika 50±2 Nm w czasie 120 sekund.

Stopień zakoksovania wtryskiwaczy czopikowych po 10-godzinnym badaniu silnikowym wyrażony jest jako wskaźnik zmniejszenia drożności rozpylaczy w procentach. Parametr ten polega na wyliczeniu ograniczenia natężenia przepływu powietrza przez rozpylacz (przy wzniosie iglicy wtryskiwacza 0,1 mm), które mierzy się zgodnie z normą ISO 4010 Diesel engines. Calibrating nozzle, delay pintle type.

Wyniki ograniczenia natężenia przepływu powietrza w procentach podawane są jako średnia dla wszystkich czterech wtryskiwaczy czopikowych. Według wymagań Światowej Karty Paliw (WWFC 2013), czystość wtryskiwaczy wyrażona w procentach ograniczenia natężenia przepływu powietrza (spadku przepływu powietrza) dla olejów napędowych kategorii 4 i 5 została ustalona na poziomie 85. Parametr ten obliczany jest jako procentowa różnica przepływu powietrza przez rozpylacz, co oznacza, iż wyższe wartości – powyżej 85 – należy interpretować jako paliwo niespełniające wymagań czystości wtryskiwaczy. Na rysunku 74 pokazano wtryskiwacze czopikowe spełniające i niespełniające wymagania kryterium czystości (drożności) wtryskiwaczy.



Rys. 74. Rozpylacz czopikowy po badaniu silnikowym według procedury CEC F-23-01

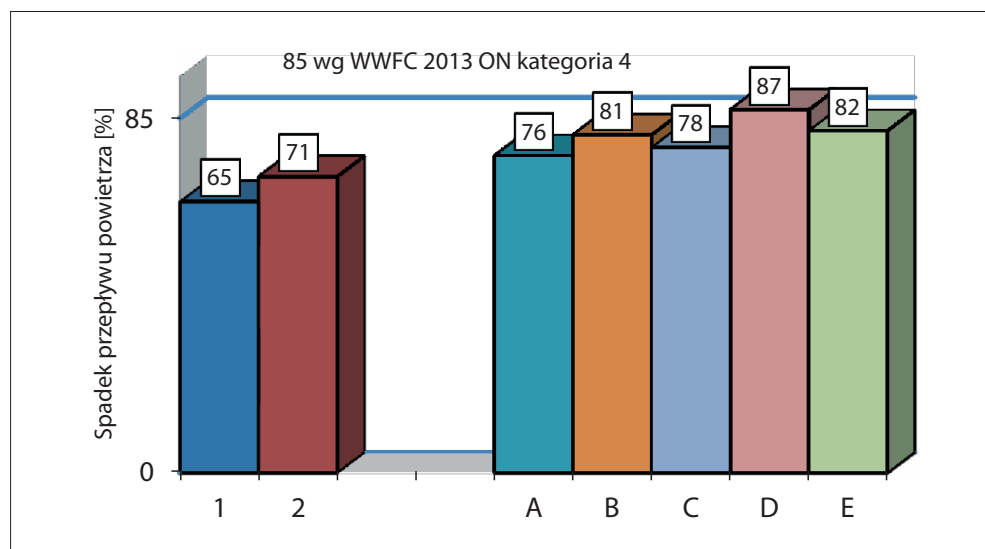
a) rozpylacz czopikowy niespełniający wymagań WWFC 2013

b) rozpylacz czopikowy spełniający wymagania WWFC 2013

Wyniki badań skłonności do koksowania wtryskiwaczy czopikowych według procedury CEC F-23-01 dla bazowych olejów napędowych oraz uszlachetnionych 1000 mg/kg 2-EHN i dodatkiem przeciwutleniającym Petroxiten® 20 przedstawiono w tabeli 20 i na rysunku 75.

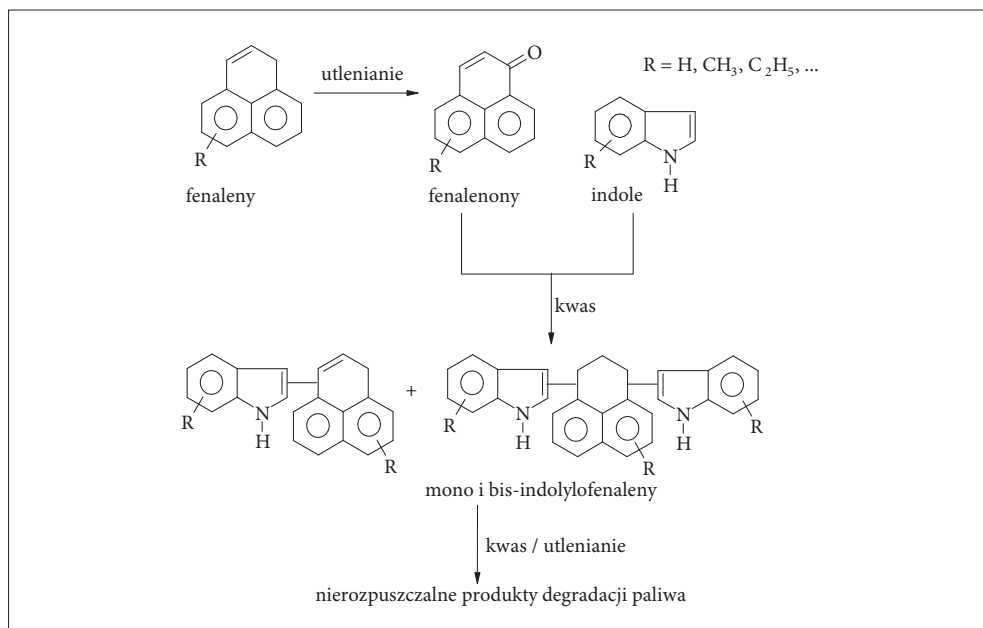
Tabela 20. Wyniki badania paliw w teście silnikowym wg procedury CEC F-23-01

Rodzaj paliwa		Wynik badania w % spadku przepływu powietrza przez wtryskiwacz po badaniu silnikowym według ISO 4010
1	Bazowy olej napędowy 2. klasa arktyczna	65
2	Bazowy olej napędowy 2. klasa arktyczna +1000 mg/kg 2-EHN	71
<hr/>		
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. 75. Wyniki badania paliw w teście silnikowym według procedury CEC F-23-01

Ograniczone natężenie przepływu powietrza przez wtryskiwacz po badaniu silnikowym wskazuje na skłonność badanych olejów napędowych do koksowania rozpylaczy czopikowych. Koksowanie to jest spowodowane przez niestabilność 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 fenalenów (benzonaftalenów) i indoli (benzopiroli) do nierozpuszczalnych mono- i bisindolylofenalenów według sekwencji reakcji przedstawionych na rysunku 76 [217, 218]. Wymagany do katalizowanej kwasowo reakcji kwas powstaje poprzez utlenianie obecnych w paliwie merkaptanów do mocnego kwasu sulfonowego.



Rys. 76. Sekwencja reakcji prowadzących do utworzenia związków nierozpuszczalnych w oleju napędowym [217, 218]

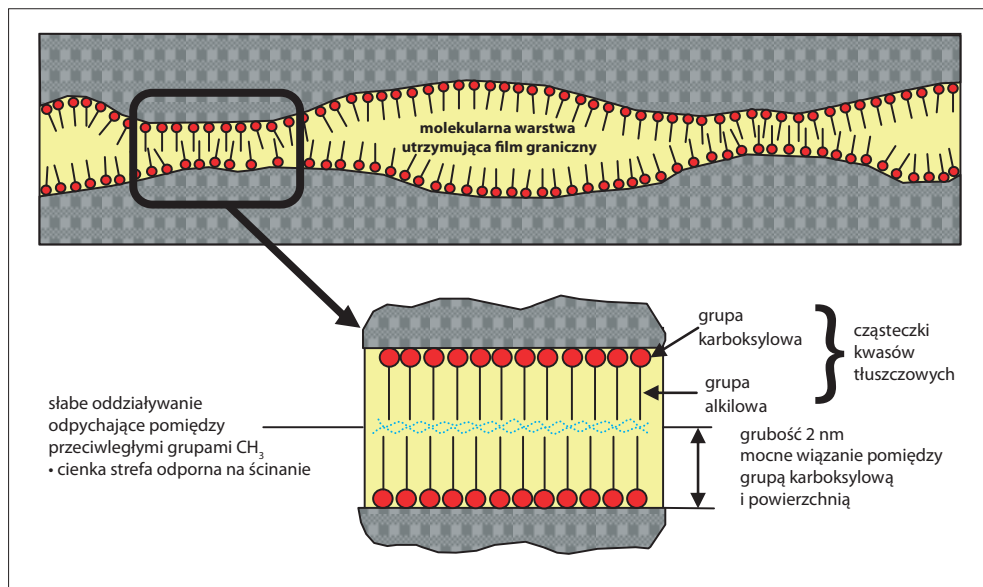
Mieszanie (blendowanie) oleju napędowego pochodzenia naftowego z FAME pogarsza stabilność paliwa, mimo że jakość obu komponentów może spełniać specyfikacje producentów. Staje się tak dlatego, że do prekursorów osadów w paliwie pochodzenia naftowego dochodzą prekursory osadów z FAME. Niekorzystnie na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

3.9 Właściwości smarne oleju napędowego oraz wpływ dodatków smarnościowych na czystość wtryskiwaczy czopikowych

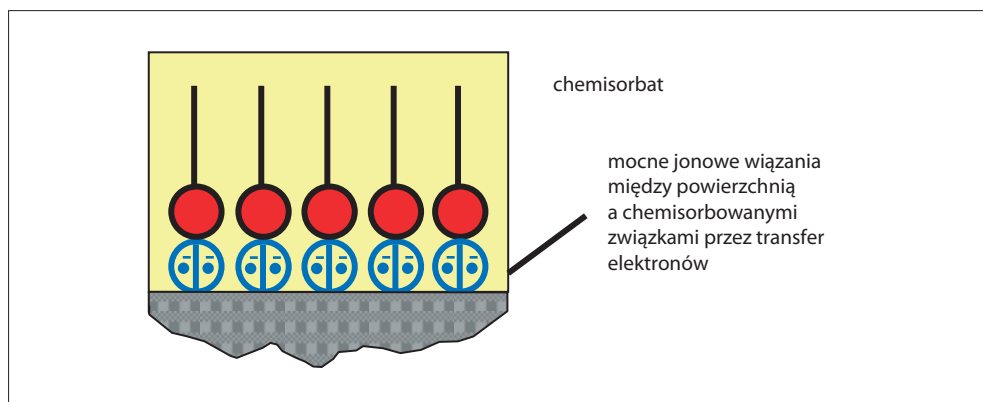
Termin „smarność” zdefiniowali w latach 60. XX w. Appledoorn i Dukek, stwierdzając: „jeżeli dwie cieczki mają taką samą lepkość i jedna z nich powoduje mniejsze tarcie, zużycie lub zacieranie, to można o niej powiedzieć, że ma lepsze właściwości smarne” [219].

Zgodnie z aktualną wiedzą, właściwości smarne to zdolność do tworzenia warstwy granicznej, zabezpieczającej przed nadmiernym zużyciem przemieszczających się względem siebie powierzchni. Aby uniknąć nadmiernego zużycia elementów pomp paliwowych i chronić wtryskiwacze przed zatarciem, olej napędowy musi posiadać należyty poziom smarności.

Mechanizm smarowania części ruchomych to połączenie smarowania hydrodynamicznego i smarowania granicznego. W smarowaniu hydrodynamicznym warstwa cieczy zapobiega kontaktowi między przeciwległymi powierzchniami metalowymi. Lepkość oleju napędowego zasilającego wysokoobrotowe silniki o zapłonie samoczynnym wyposażone w wysokociśnieniowe pompy rotacyjne jest zbyt mała, aby zapewnić smarowanie hydrodynamiczne. Dlatego w olejach napędowych o ultraniskiej zawartości siarki, pozbawionych również innych substancji powierzchniowo czynnych 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 [220]. Mechanizm tworzenia filmu granicznego przez adsorpcję i chemisorpcję dodatków smarnościowych przedstawiono na rysunkach 77 i 78.



Rys. 77. Mechanizm tworzenia filmu przez adsorpcję [220]



Rys. 78. Mechanizm tworzenia filmu przez chemisorpcję [220]

Typowa struktura chemiczna dodatku smarnościowego składa się z polarnej grupy funkcyjnej dołączonej do oleofilnej części węglowodorowej R_i . W tabeli 21 przedstawiono dodatki smarnościowe z różnymi grupami funkcyjnymi [221].

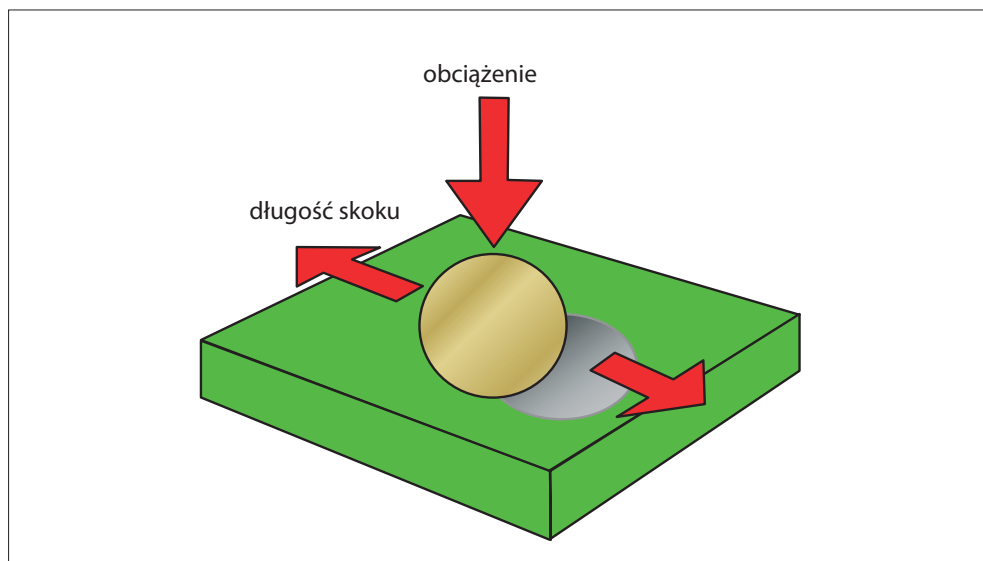
Tabela 21. Funkcje grupy w dodatkach smarnościowych

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

Światowa Karta Paliw (WWFC 2013), zawierająca uzgodnienia europejskich, amerykańskich i japońskich producentów samochodów i silników, ustala 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, 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 uznali średnicę śladu zużycia 460 μm. Ponadto wytwórcy wyposażenia wtryskowego oleju napędowego zalecają, aby pierwsze użyte paliwo do napełniania zbiornika paliwowego miało smarność równą co najmniej 400 μm w celu zapewnienia dobrego „rozruchu” elementów układu wtryskowego [222]. Skutki niedostosowania się do zalecanych wymagań przedstawiono na rysunku 79 w postaci wartości zużycia w μm rotacyjnej pompy paliwowej dla olejów napędowych o różnej smarności [223].



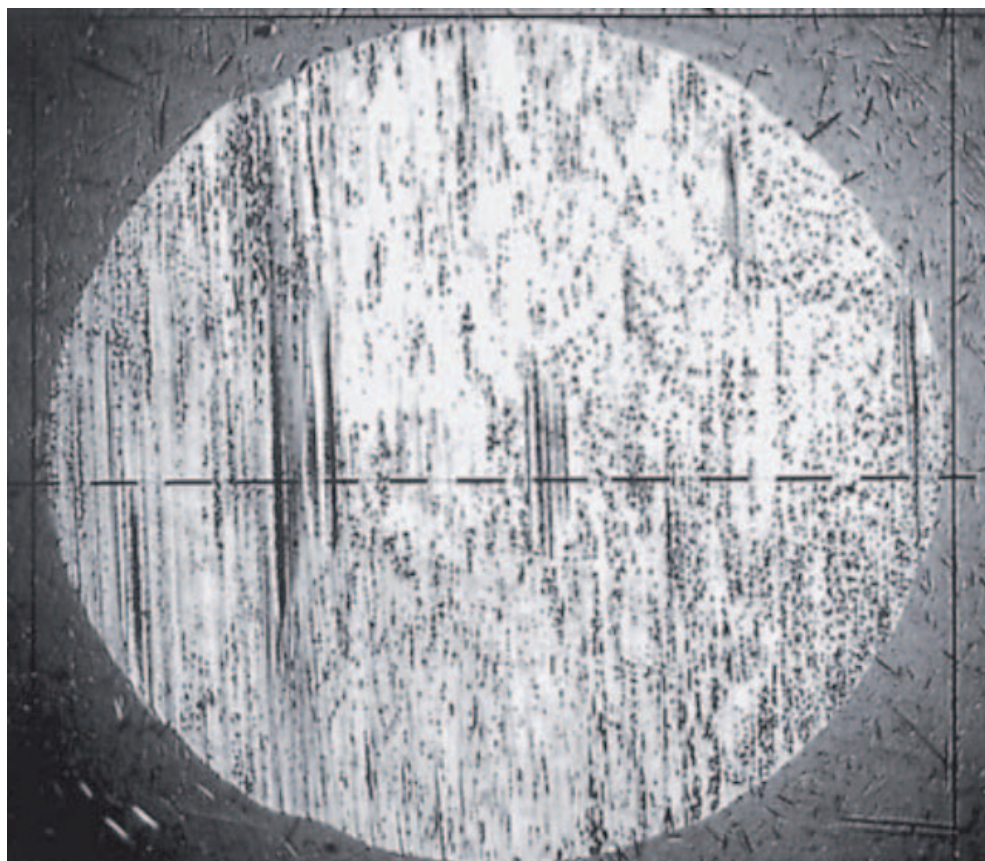
Rys. 79. Korelacja smarności oleju napędowego i trwałości pompy wtryskowej dla olejów napędowych o różnej smarności [223]



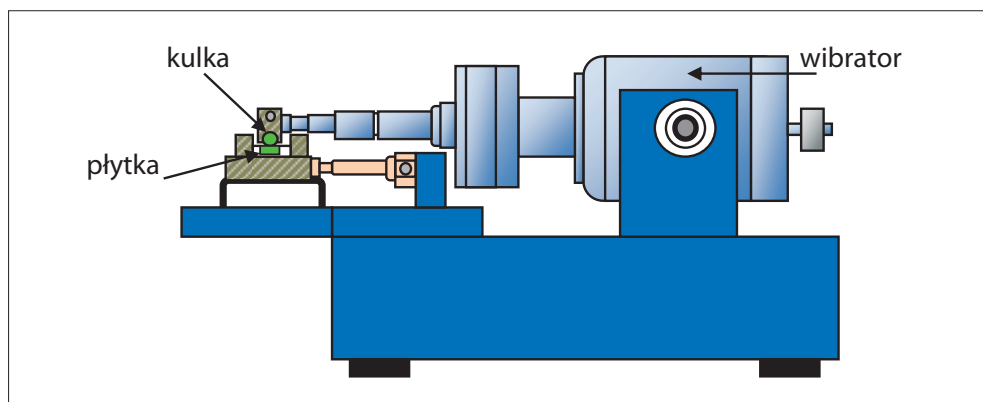
Rys. 80. Badanie właściwości smarnościowych w aparacie HFRR

Do oceny właściwości smarnych olejów napędowych stosowana jest, obok metody CEC F-06-A, metoda według PN-EN ISO 12156-1:2008 Ocena smarności z zastosowaniem aparatu o ruchu posuwisto-zwrotnym wysokiej częstotliwości (HFRR). Część 1: Metoda badania. Pomiar wykonywany w temperaturze 60°C polega na harmonicznym ruchu posuwisto-zwrotnym kulki stalowej o średnicy 6 mm z częstotliwością 50 Hz po nieruchomej płycie stalowej zanurzonej w paliwie (rysunek 80).

Miarą właściwości smarnych jest przedstawiona na rysunku 81 skorygowana wartość średnicy śladu zużycia powstałego na kulce w warunkach normalnego ciśnienia pary wodnej wynoszącego 1,4 kPa. Schemat aparatu HFRR i warunki badania zamieszczono na rysunku 82.



Rys. 81. Średnia średnica śladu 1,4 μm [223]



Rys. 82. Schemat aparatu HFRR i warunki badania

Warunki badania według PN-EN ISO 12156:2008	
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) niezawierającego FAME i zawierającego 7% (V/V) RME przedstawiono w tabeli 22.

W badaniach poprawy smerności bazowych olejów napędowych przedstawionych w prezentowanej pracy zastosowano dodatek smarnościowy o nazwie Energozol® 52, chroniony zgłoszeniem patentowym, będący mieszaniną nienasyconych kwasów tłuszczowych o liczbie kwasowej 195 mg KOH/g i liczbie jodowej 155 g jodu/100 g oraz 1-hydroksyetylo-2-alkilo-imidazoliny i 1-aminoetylo-2-alkilo-imidazoliny [223]. Wyniki badań smerności bazowych olejów napędowych według PN-EN ISO 12156-1:2008 z dodatkiem smarnościowym Energozol® 52 przedstawiono w tabeli 23.

Tabela 22. Wyniki badań smerności olejów napędowych według PN-EN ISO 12156-1:2008

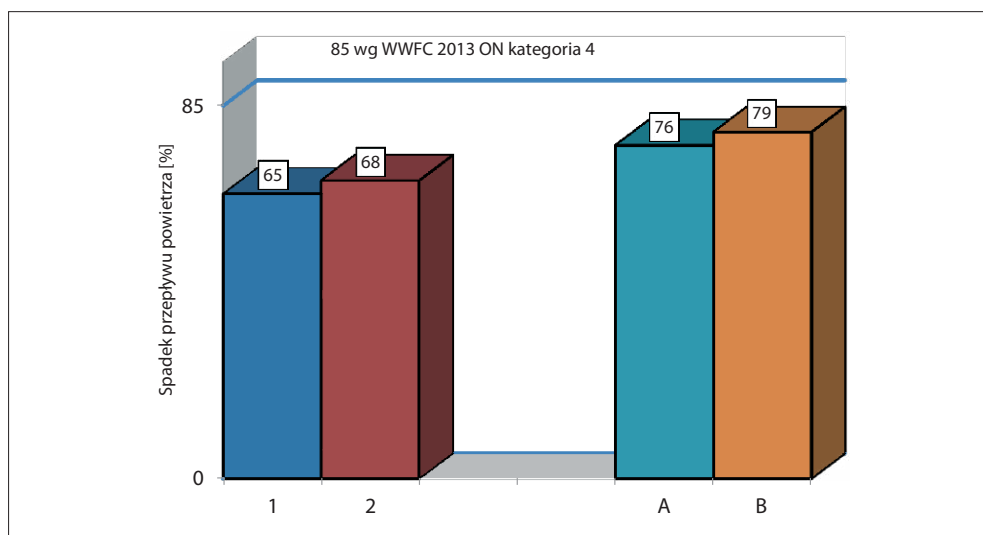
Właściwości smarne	Bazowy olej napędowy (2. klasa arktyczna)	Bazowy olej napędowy letni (gatunek B)	Bazowy olej napędowy letni (gatunek B) + 7% (V/V) RME
Skorygowana średnica śladu zużycia (WS 1,4) μm w temperaturze 60°C	599	562	268

Tabela 23. Wyniki badań smerności bazowych olejów napędowych według PN-EN ISO 12156-1:2008 z dodatkiem smarnościowym Energozol® 52

Paliwo bazowe	Właściwości smarne Skorygowana średnica śladu zużycia (WS 1,4) μm 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

Tabela 24. Wyniki badania paliw bazowych w teście silnikowym według procedury CEC F-23-01 uszlachetnionych dodatkiem smarnościowym Energozol® 52

Rodzaj paliwa bazowego		Wynik badania w % spadku przepływu powietrza przez wtryskiwacz po badaniu silnikowym według 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



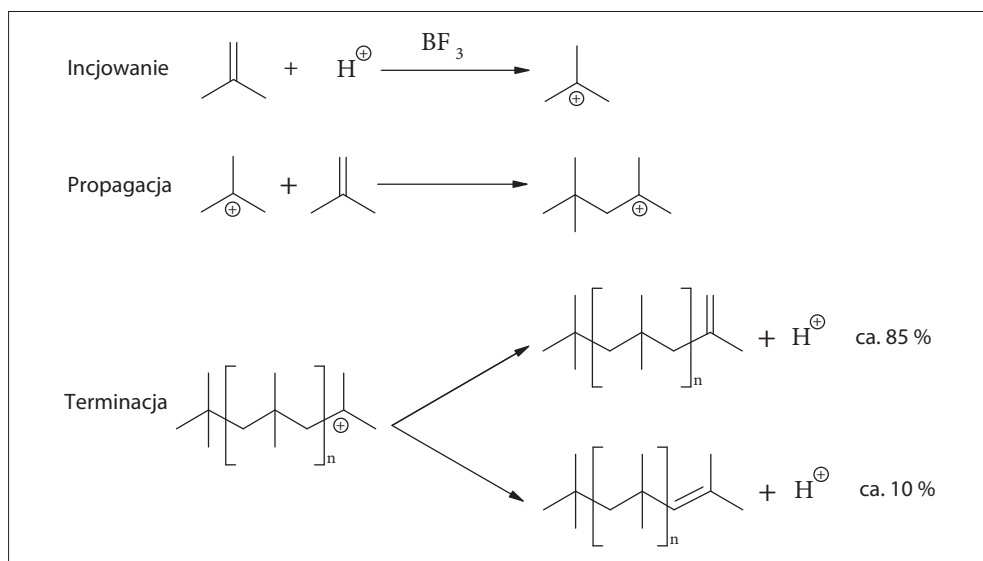
Rys. 83. Wyniki badania paliw w teście silnikowym według procedury CEC F-23-01 uszlachetnionych dodatkiem smarnościowym Energozol® 52

Poprawa właściwości smarnych oleju napędowego dzięki zastosowaniu dodatku smarnościowego będącego mieszaniną nienasyconych kwasów tłuszczowych o liczbie jodowej 155 g jodu/100 g z udziałem pochodnych alkiloimidazolin, podobnie jak w przypadku

użycia dodatku cetanowego, wpływa niekorzystnie na stabilność termooksydacyjną oleju napędowego. Objawia się to tworzeniem prekursorów osadów i skłonnością paliwa do zanieczyszczenia rozpylaczy czopikowych. Wpływ dodatku smarnościowego Energozol® 52 na skłonność koksowania wtryskiwaczy czopikowych w bazowych olejach napędowych prezentowanych w niniejszej pracy przedstawiono w tabeli 24 i na rysunku 83.

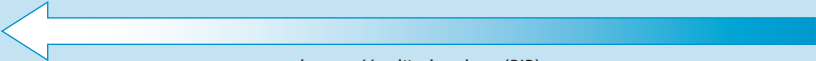
3.10 Badania wpływu poliizobutylenobursztynoimidów na czystość wtryskiwaczy czopikowych

Poliizobutylenobursztynoimidy to produkty reakcji bezwodnika poliizobutylenobursztynowego i poliamin [172, 173, 174]. Poliizobutylenobursztynoimidy wytwarza się z niskocząsteczkowych poliizobutylenów o średnim liczbowym ciężarze cząsteczkowym M_n równym 500–3000 daltonów. Dostępne w handlu poliizobutyleny produkuje się według dwóch procesów kationowej oligomeryzacji. Reakcję kationowej oligomeryzacji izobutyleny prowadzi się wobec trifluorku boru (BF_3) lub chlorku glinowego (AlCl_3) jako inicjatorów oligomeryzacji. Mechanizm oligomeryzacji izobutyleny wobec trifluorku boru przedstawiono na rysunku 84.



Rys. 84. Mechanizm oligomeryzacji izobutyleny wobec trifluorku boru

W zależności od użytego kwasu Lewisa jako inicjatora oligomeryzacji uzyskuje się różną strukturę oligomeru wykazującego wysoką lub niską reaktywność poliizobutyleno w reakcji maleinowania z bezwodnikiem maleinowym. Prowadzenie reakcji oligomeryzacji wobec BF_3 jako inicjatora kationowej oligomeryzacji izobutyleno sprzyja tworzeniu około 85% molowych grup winylenowych (α -olefin). Natomiast prowadzenie oligomeryzacji wobec katalizatora AlCl_3 powoduje tworzenie tripodstawionych i tetrapodstawionych nienasyconych olefin [225]. Na rysunku 85 przedstawiono strukturę nienasyconych grup końcowych poliizobutyleno dla wysokoreaktywnych i niskoreaktywnych poliizobutylenów [226].

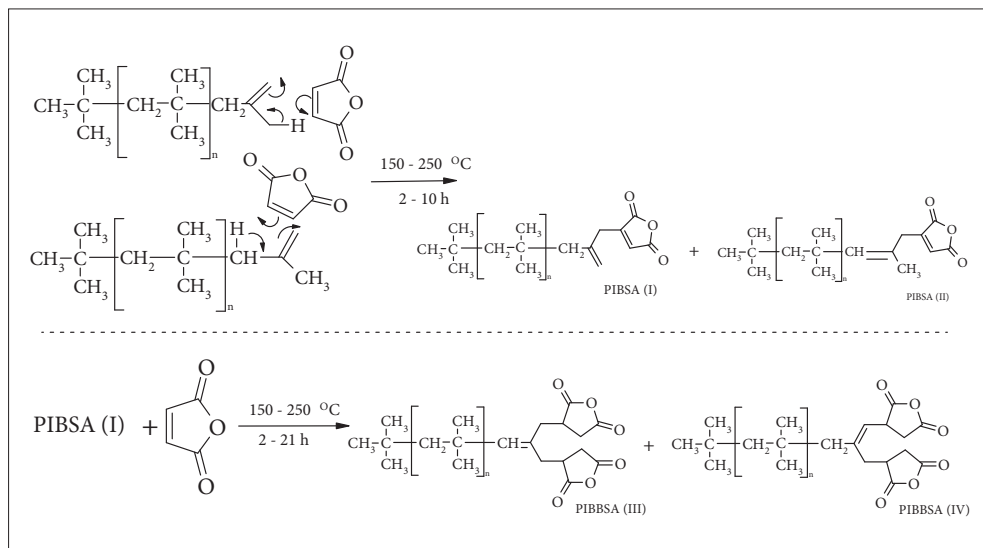
α -olefina	tripodstawiona olefina	β -olefina	tetrapodstawione olefiny	
$\text{---CH}_2\text{---C} \begin{matrix} \text{=CH}_2 \\ \text{---CH}_3 \end{matrix}$	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---C=CH---CH}_3 \end{matrix}$	$\text{---CH=C} \begin{matrix} \text{---CH}_3 \\ \text{---CH}_3 \end{matrix}$	$\begin{matrix} \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\ & & / \\ \text{---C=C} & \text{---CH} & \\ & & \text{---CH}_3 \end{matrix}$	$\begin{matrix} \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\ & / \\ \text{---C=C} & \text{---CH}_3 \\ & \text{---CH}_3 \end{matrix}$
<div style="display: flex; justify-content: space-between; align-items: center;"> wysoka  niska </div> <p style="text-align: center;">reaktywność poliizobutyleno (PIB)</p>				

Rys. 85. Zależność reaktywności poliizobutyleno z bezwodnikiem maleinowym od struktury nienasycenia grup końcowych

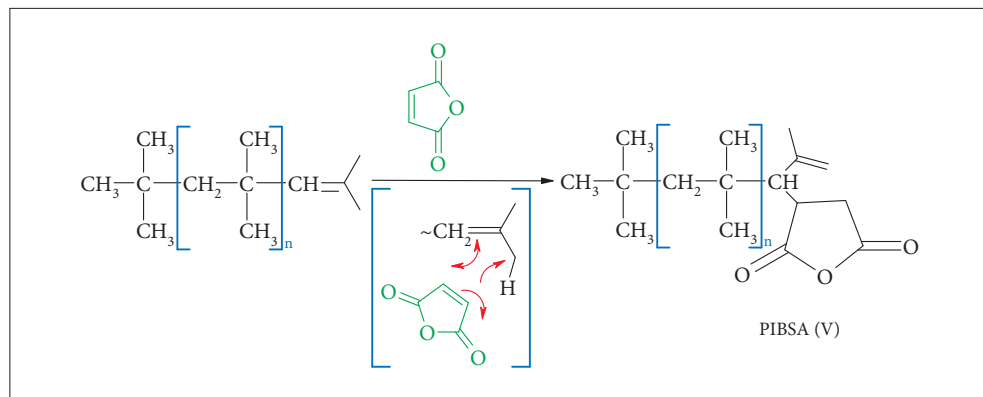
Produkcja wysokoreaktywnych poliizobutylenów znana jest z licznych opisów patentowych [227–231]. Wysokoreaktywne grupy winylenowe $\text{---CH}_2\text{---C} \begin{matrix} \text{=CH}_2 \\ \text{---CH}_3 \end{matrix}$ w reakcji z bezwodnikiem maleinowym jako enofilem w temperaturze powyżej 150°C tworzą monopodstawiony bezwodnik poliizobutylenobursztynowy według mechanizmu enowego przyłączenia Aldera bezwodnika maleinowego zgodnie ze schematem reakcji przedstawionym na rysunku 86 [232].

Powstający w wyniku reakcji enowej Aldera monopodstawiony bezwodnik poliizobutylenobursztynowy (*Polyisobutylene Succinic Anhydride* – PIBSA (I)) generuje powstanie reaktywnej grupy exoreagującej z nadmiarowym enofilem (bezwodnikiem maleinowym), tworząc bispodstawiony bezwodnik poliizobutylenobursztynowy (*Polyisobutylene bis*

Succinic Anhydride – PIBBSA (III) i (IV)). Wysokoreaktywna b-olefina w reakcji enowej Aldera tworzy pochodną monopodstawionego bezwodnika poliizobutylenobursztynowego o strukturze (V) według schematu reakcji przedstawionej na rysunku 87 [232].



Rys. 86. Mechanizm reakcji enowej Aldera pomiędzy poliizobutylenem i bezwodnikiem maleinowym [232]



Rys. 87. Mechanizm tworzenia trzeciej struktury monopodstawionego bezwodnika poliizobutylenobursztynowego (PIBSA) [232]

Alternatywnym sposobem wytwarzania bezwodnika poliizobutylenobursztynowego z niskoreaktywnego poliizobutyleny jest tak zwany proces chlorowy przebiegający według reakcji Dielsa–Aldera. Niskoreaktywny poliizobutylen zawierający łącznie od 80% do 90% molowych tripodstawionych i tetrapodstawionych nienasyconych grup końcowych poddaje się reakcji addycji chloru do wiązań podwójnych, uzyskując częściowo chlorowany poliizobutylen. Częściowo chlorowany poliizobutylen jest nietrwały w wysokich temperaturach i w wyniku reakcji eliminacji jednego równoważnika chlorowodoru tworzy izomery chlorku allilu, a po eliminacji drugiego równoważnika chlorowodoru – grupę dienową, która reaguje z bezwodnikiem maleinowym jako dienofilem według mechanizmu reakcji Dielsa–Aldera do zawierającego pierścień cykloheksenowy bezwodnika poliizobutylenobursztynowego. Schemat reakcji maleinowania niskoreaktywnego poliizobutyleny (*Low Reactive Polyisobutylene* – LPIB) w procesie chlorowym według mechanizmu Dielsa–Aldera przedstawiono na rysunku 88 [233].

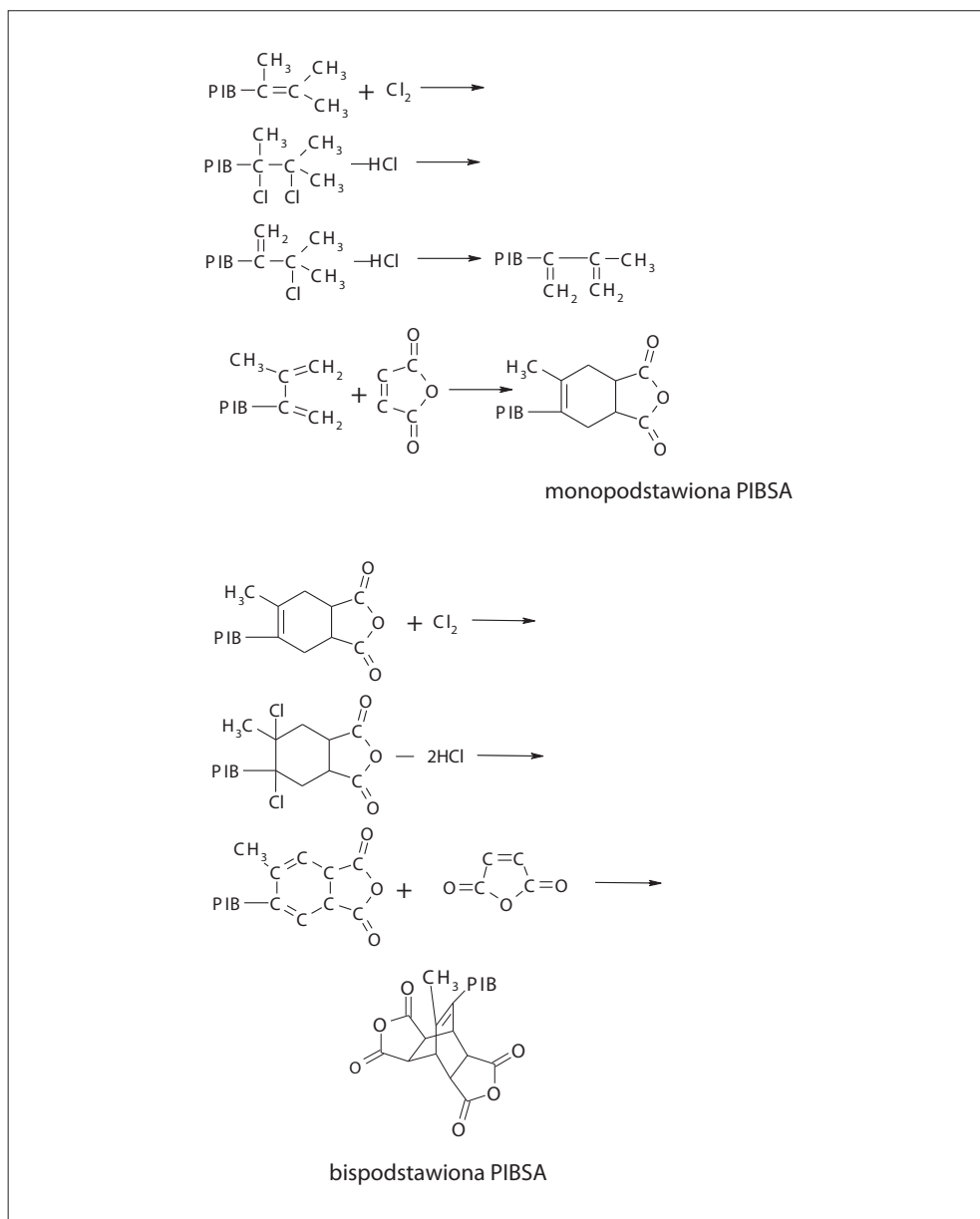
Termiczny proces wytwarzania bezwodnika poliizobutylenobursztynowego według mechanizmu enowego Aldera znany jest z opisów patentowych zgłoszonych w Stanach Zjednoczonych [234–243], natomiast chlorowy proces wytwarzania bezwodników poliizobutylenobursztynowych według mechanizmu Dielsa–Aldera z konwencjonalnych poliizobutylenów o niskim stopniu reaktywności zawierających około 10% molowych grup winylidenowych znany jest z opisów patentowych [233–248].

W reakcji maleinowania poliizobutyleny w termicznym procesie według mechanizmu enowego Aldera i reakcji maleinowania w procesie chlorowym według mechanizmu Dielsa–Aldera otrzymuje się bezwodniki poliizobutylenobursztynowe o różnej zawartości bezwodnika poliizobutylenobursztynowego (PIBSA) i bezwodnika bispoliizobutylenobursztynowego (PIBBSA).

Zawartość PIBSA i PIBBSA w produktach maleinowania poliizobutyleny zależy od:

- reaktywności poliizobutyleny,
- stosunku molowego poliizobutyleny do bezwodnika maleinowego użytego w reakcji maleinowania,
- czasu i temperatury reakcji maleinowania.

Liczba grup bezwodnika bursztynowego w bezwodniku poliizobutylenowym określana jest stopniem funkcjonalizacji (*Functionalization Degree* – FD) poliizobutyleny do PIBSA. Stopień funkcjonalizacji definiuje się jako liczbę moli podstawionych grup enofilowych (bezwodnika maleinowego) na mol przereagowanego poliizobutyleny i jest obliczany według wzorów 17 lub 18 [249–251].



Rys. 88. Mechanizm reakcji Dielsa–Aldera maleinowania niskoreaktywnego poliizobutyleny w procesie chlorowania [233]

$$FD = \frac{\text{Masa Molowa PIB} \times \text{Skorygowana Liczba Kwasowa PIBSA}}{56100 - 98 \times \text{Skorygowana Liczba Kwasowa PIBSA}} \quad (17)$$

lub

$$FD = \frac{\text{Masa Molowa PIB} \times \text{Skorygowana Liczba zmydlenia PIBSA}}{2 \times 56100 - 98 \times \text{Skorygowana Liczba zmydlenia PIBSA}} \quad (18)$$

przy czym:

98 – oznacza masę molową bezwodnika maleinowego,

56100 – równoważnik grupy kwasowej PIBSA wyrażony w mg KOH/g.

Skorygowana liczba kwasowa oznacza liczbę kwasową podzieloną przez zawartość PIBSA po reakcji enowej Aldera. Przykładowo, jeżeli liczba kwasowa PIBSA wynosi 95 mg KOH/g, to po wydzieleniu nieprzereagowanego PIB równego 10% skorygowana

liczba kwasowa PIBSA wynosi $\frac{95}{0,90} = 105,5$ mg KOH/g.

W przypadku oznaczania liczby zmydlenia PIBSA dla tej samej próbki skorygowana

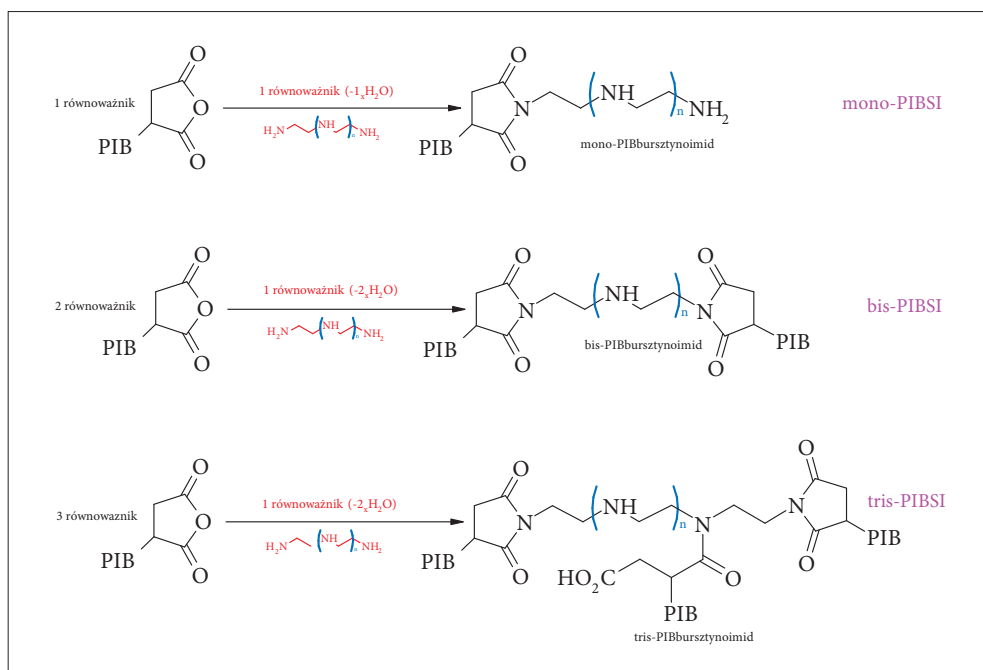
liczba zmydlenia wyniesie $\frac{2 \times 95}{0,90} = 211,1$ mg KOH/g.

Poliizobutylenobursztynoimidy (*Polyisobutylene Succinimide* – PIBSI) uzyskuje się w reakcji acylacji polietylenopoliamin bezwodnikami poliizobutylenobursztynowymi. Na rysunku 89 przedstawiono trzy podstawowe struktury poliizobutylenobursztynoimidów otrzymywane przy różnych stosunkach molowych PIBSA do polietylenopoliaminy wynoszących odpowiednio 1:1, 2:1, 3:1. W każdym przypadku pierwszorzędowa grupa aminowa polietylenopoliamin reaguje selektywnie z bezwodnikiem poliizobutylenobursztynowym, tworząc imid z wydzieleniem cząsteczki wody.

W przypadku tris-PIBSI powstaje związek o strukturze rozgałęzionej zawierający dwie grupy imidowe i grupę amidową, otrzymaną w wyniku reakcji aminy drugorzędowej z bezwodnikiem poliizobutylenobursztynowym.

Przedstawione na rysunku 89 poliizobutylenobursztynoimidy są amfifilowymi surfaktantami. Monopoliizobutylenobursztynoimid jest surfaktantem o strukturze liniowej,

bispoliizobutylenobursztynoimid jest amfifilowym surfaktantem typu gemini, a trispoliizobutylenobursztynoimid jest surfaktantem o strukturze mocno rozgałęzionej.



Rys. 89. Reakcje syntezy i struktury poliizobutylenobursztynoimidów

W prezentowanej pracy do badań właściwości detergentowo-dyspergujących wybrano modyfikowane poliizobutylenobursztynoimidy mono-PIBSI, bis-PIBSI i tris-PIBSI.

Mono-PIBSI, bis-PIBSI i tris-PIBSI otrzymano w reakcji acylowania tetraetylenopentaminy (*Tetraethylenepentamine* – TEPA) bezwodnikiem poliizobutylenobursztynowym PIBSA 1050 według metody opisanej w patentach PL 147691, PL 148245, PL 215447, PL 218478 [252–255]. W reakcji acylowania TEPA użyto bezwodnika poliizobutylenobursztynowego (PIBSA) otrzymanego z wysokoreaktywnego poliizobutyleno o średnim liczbowym ciężarze cząsteczkowym 950 daltonów w procesie enowym Aldera. Zastosowana PIBSA 1050 o właściwościach fizykochemicznych przedstawionych w tabeli 25 nie zawierała produktów bismaleinowania.

Tabela 25. Właściwości bezwodnika poliizobutylenobursztynowego (PIBSA 1050) użytego do syntezy PIBSI

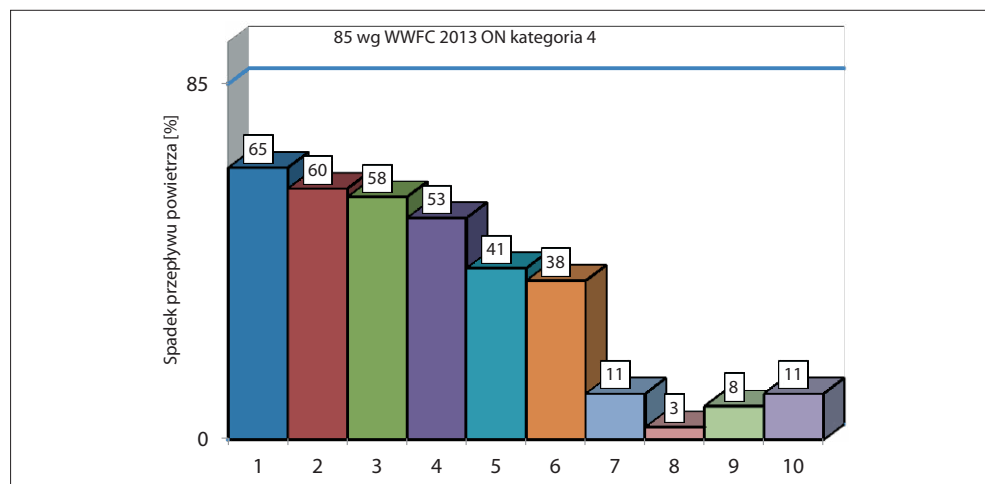
Badane parametry	Jednostka	Wynik badań
Barwa w skali jodowej	–	3,0
Liczba zmydlenia	[mg KOH/g]	105,0
Liczba kwasowa	[mg KOH/g]	54,0
Lepkość kinematyczna w temperaturze 100°C	[mm ² /s]	515,0

Skuteczność działania detergentowo-dyspergującego modyfikowanych poliizobutylenobursztynoimidów o różnej strukturze chemicznej badano w napędowych olejach bazowych, przyjmując dozowanie dodatku w ilości 100 mg/kg oleju napędowego. Wyniki badań wpływu modyfikowanych poliizobutylenobursztynoimidów na czystość wtryskiwaczy czopikowych według testu na silniku Peugeot XUD 9 zgodnie z procedurą CEC F-23-01 w bazowym oleju napędowym arktycznym przedstawiono w tabeli 26 i na rysunku 90.

Tabela 26. Wpływ użytego poliizobutylenobursztynoimidu (PIBSI) na czystość wtryskiwaczy czopikowych według CEC F-23-01 w bazowym oleju napędowym arktycznym

PIBSI		Wynik badania w % spadku przepływu powietrza przez wtryskiwacz po badaniu silnikowym według ISO 4010
1	Bazowy olej napędowy arktyczny	65
2	Bazowy olej napędowy arktyczny + mono-PIBSI (100 mg/kg)	60
3	Bazowy olej napędowy arktyczny + bis-PIBSI (100 mg/kg)	58

PIBSI		Wynik badania w % spadku przepływu powietrza przez wtryskiwacz po badaniu silnikowym według ISO 4010
4	Bazowy olej napędowy arktyczny + tris-PIBSI (100 mg/kg)	53
5	Bazowy olej napędowy arktyczny + modyfikowany mono-PIBSI (100 mg/kg)	41
6	Bazowy olej napędowy arktyczny + modyfikowany bis-PIBSI (100 mg/kg)	38
7	Bazowy olej napędowy arktyczny + modyfikowany tris-PIBSI (100 mg/kg)	11
8	Bazowy olej napędowy arktyczny + modyfikowane bis-PIBSI + tris-PIBSI (100 mg/kg)	3
9	Bazowy olej napędowy arktyczny + modyfikowane bis-PIBSI + tris-PIBSI (100 mg/kg) + Energozol® 52 (250 mg/kg)	8
10	Bazowy olej napędowy arktyczny + modyfikowane bis-PIBSI + tris-PIBSI (100 mg/kg) + Energozol® 52 (250 mg/kg) + 2-EHN (1000 mg/kg)	11

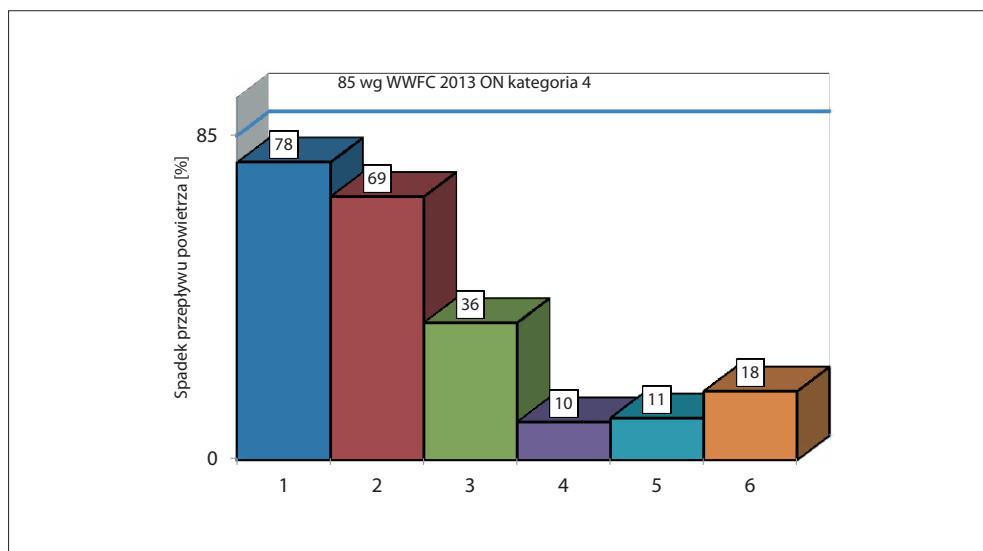


Rys. 90. Wpływ użytego poliizobutylenobursztyniimidu (PIBSI) na czystość wtryskiwaczy czopikowych według CEC F-23-01 w bazowym oleju napędowym arktycznym

Wyniki badań skuteczności działania detergentowo-dyspergującego modyfikowanych poliizobutylenobursztynoimidów o różnej strukturze w bazowym oleju napędowym letnim (gatunek B) zawierającym 7% (V/V) RME przedstawiono w tabeli 27 i na rysunku 91.

Tabela 27. Wpływ użytego modyfikowanego poliizobutylenobursztynoimidu (PIBSI) na czystość wtryskiwaczy czopikowych według CEC F-23-01 w bazowym oleju napędowym letnim (gatunek B) zawierającym 7% (V/V) RME

PIBSI		Wynik badania w % spadku przepływu powietrza przez wtryskiwacz po badaniu silnikowym według ISO 4010
1	Bazowy olej napędowy letni (gatunek B) + 7% (V/V) RME	78
2	Bazowy olej napędowy letni (gatunek B) + 7% (V/V) RME + bis-PIBSI (100 mg/kg)	69
3	Bazowy olej napędowy letni (gatunek B) + 7% (V/V) RME + modyfikowany bis-PIBSI (100 mg/kg)	36
4	Bazowy olej napędowy letni (gatunek B) + 7% (V/V) RME + modyfikowany tris-PIBSI (100 mg/kg)	10
5	Bazowy olej napędowy letni (gatunek B) + 7% (V/V) RME + modyfikowany tris-PIBSI (100 mg/kg) + modyfikowane bis-PIBSI + tris-PIBSI (100 mg/kg)	11
6	Bazowy olej napędowy letni (gatunek B) + 7% (V/V) RME + modyfikowany tris-PIBSI (100 mg/kg) + modyfikowane bis-PIBSI + tris-PIBSI (100 mg/kg) + Energozol® 52 (250 mg/kg) + 2-EHN (1000 mg/kg)	18



Rys. 91. Wpływ użytego poliizobutylenobursztynoimidu (PIBSI) na czystość wtryskiwaczy czopikowych według CEC F-23-01 w bazowym oleju napędowym lotnym (gatunek B) zawierającym 7% (V/V) RME

3.11 Interakcja modyfikowanych poliizobutylenobursztynoimidów w wielofunkcyjnym pakiecie detergentowo-dyspergującym

Poliizobutylenobursztynoimidy, jako dodatki detergentowo-dyspergujące często nazywane dodatkami kontrolującymi osady (*Deposit Control Additives* – DCA), są powszechnie stosowane w olejach napędowych od ponad trzydziestu lat [194]. Ich główną funkcją jest ograniczenie tworzenia się osadów na elementach układu paliwowego, a przede wszystkim w coraz bardziej zaawansowanych technologicznie wtryskiwaczach wielootworowych pracujących pod wysokim ciśnieniem. Działanie rozpuszczonych w oleju napędowym poliizobutylenobursztynoimidów polega na solubilizacji ciekłych

produktów utleniania, degradacji termicznej i termooksydacyjnej paliwa oraz peptyzacji trudno rozpuszczalnych osadów powstałych z utleniania prekursorów osadów zawartych w paliwie, przeciwdziałając ich koagulacji i sedymentacji. Mechanizm solubilizacji i peptyzacji nierozpuszczalnych w oleju napędowym produktów związany jest ze strukturą dodatku detergentowo-dyspergującego, kształtem i wielkością tworzonych odwróconych micel w środowisku apolarnym, jakim jest olej napędowy. Ponadto poliizobutylenobursztynimidy wykazują zdolność do zwilżania powierzchni metalowych i tworzenia filmu ochronnego zapobiegającego osadzaniu się wysoceadhezyjnych osadów i laków, utrzymując w ten sposób w czystości wtryskiwacze czopikowe oraz wielootworowe. Poliizobutylenobursztynimidy wchodzą jednak w interakcję z dodatkami smarowościowymi i inhibitorami korozji, a także wykazują skłonność do tworzenia trwałych emulsji z wodą i do pienienia. Dlatego producenci paliw stosują nie tylko dodatki detergentowo-dyspergujące, lecz także wielofunkcyjne pakiety detergentowo-dyspergujące posiadające w swoim składzie inne dodatki uszlachetniające, które wykazują wzajemną kompatybilność. Składniki wielofunkcyjnego pakietu detergentowo-dyspergującego do oleju napędowego przedstawiono w tabeli 28.

Wielofunkcyjny pakiet detergentowo-dyspergujący do zaawansowanych technologicznie olejów napędowych musi spełniać wiele funkcji chroniących wysokociśnieniowe układy wtrysku paliwa HPCRS przed wewnętrznymi osadami IDID, koksowaniem rozpylaczy, zużyciem i zatarciem wysokociśnieniowej pompy paliwowej, korozją systemu paliwowego. Ponadto powinien zabezpieczyć olej napędowy przed utlenianiem, zawodnieniem i skażeniem mikrobiologicznym w czasie magazynowania i transportu oraz przed degradacją termooksydacyjną w czasie eksploatacji.

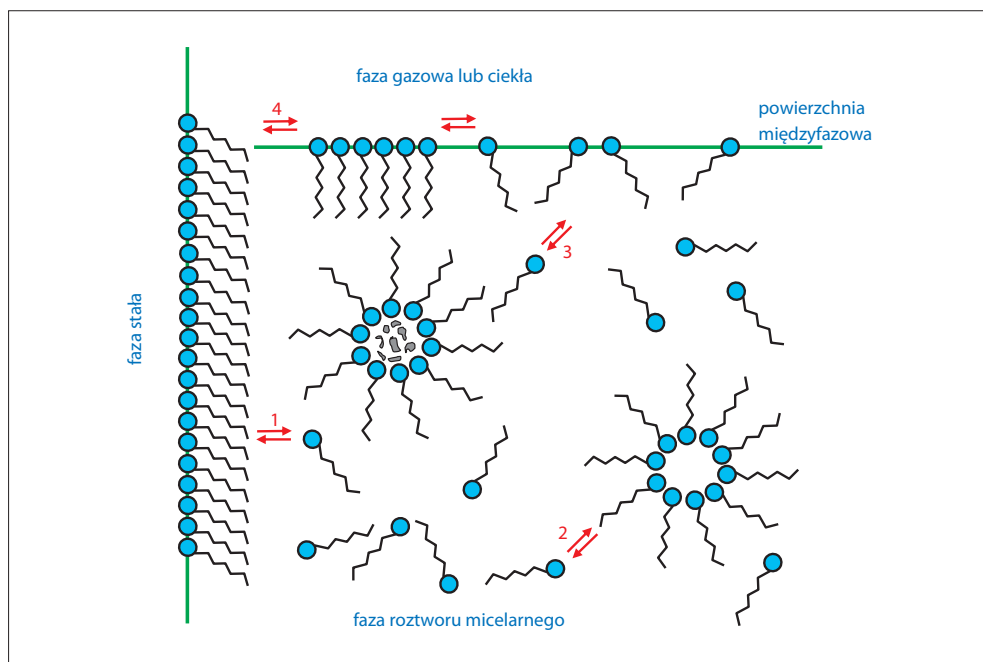
Poliizobutylenobursztynimidy jako amfifilowe surfaktanty o właściwościach detergentowo-dyspergujących wykazują silne oddziaływania intermolekularne z pozostałymi dodatkami uszlachetniającymi będącymi składnikami wielofunkcyjnych pakietów. Poliizobutylenobursztynimidy, dodatki smarowościowe i przeciwkorozyjne tworzą w oleju napędowym odwrócone micelle, między którymi dochodzi do silniejszych lub słabszych interakcji objawiających się antagonizmem lub brakiem wzajemnych oddziaływań. Na rysunku 92 przedstawiono cztery podstawowe procesy oddziaływań (interakcji) cząstek surfaktantu rozpuszczonego w paliwie:

- rozpadu układu micelnego;
- micelizacji lub agregacji rozpuszczonych surfaktantów w paliwie;

- solubilizacji ciekłych, nierozpuszczalnych produktów w paliwie;
- adsorpcji na granicy faz i oddziaływań międzyfazowych [256].

Tabela 28. Składniki wielofunkcyjnego pakietu detergentowo-dyspergującego do oleju napędowego

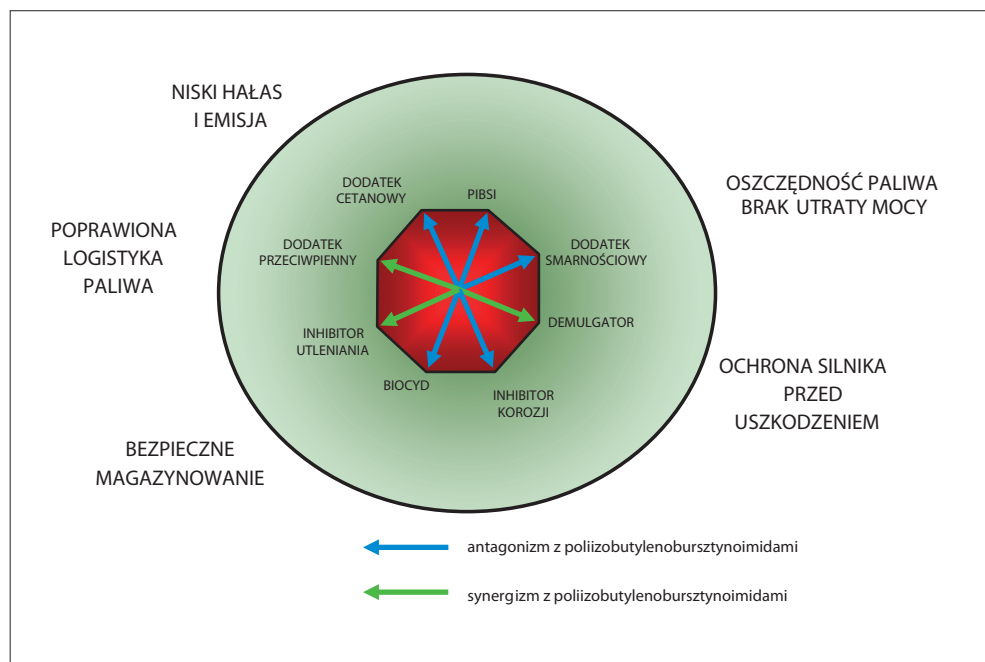
Składnik pakietu	Funkcja w oleju napędowym
Detergent–dyspergator	utrzymuje lub przywraca czystość wtryskiwaczy
Demulgator	wprowadza rozdział woda/paliwo
Dodatek przeciwpianny	zapobiega pienieniu podczas tankowania
Inhibitor korozji	chroni przed korozją
Dodatek podwyższający liczbę cetanową	poprawia właściwości zapłonowe paliwa
Dodatek smarnościowy	przeciwdziała zatarciu pomp paliwowych i zużyciu wtryskiwaczy
Inhibitor utleniania	poprawia właściwości oksydacyjne i termooksydacyjne paliwa
Biocyd	chroni paliwo przed skażeniem mikrobiologicznym
Rozpuszczalnik	poprawia stabilność pakietu i koryguje lepkość



Rys. 92. Cztery podstawowe procesy równowagi termodynamicznej cząsteczek surfaktantu w węglowodorach [257]

- 1) cząsteczka surfaktantu w paliwie;
- 2) micelizacja lub agregacja rozpuszczonych surfaktantów w paliwie;
- 3) solubilizacja ciekłych nierozpuszczalnych produktów w paliwie;
- 4) procesy międzyfazowe i adsorpcja na granicy faz.

Formulacja wielofunkcyjnego pakietu detergentowo-dyspergującego, zawierającego w swoim składzie dodatki wzajemnie ze sobą oddziaływujące i wykazujące antagonizm, prowadzi do niestabilności pakietu objawiającego się zmętnieniem, rozdzieleniem faz, wypadaniem osadów. Na rysunku 93 przedstawiono możliwe interakcje poliizobutylenobursztynoimidów z dodatkiem smarnościowym, inhibitorem korozji, dodatkiem cetanowym i biocydem. Prawidłowo dobrany dodatek przeciwiopienny i demulgator wykazują z poliizobutylenobursztynoimidami synergizm objawiający się obniżeniem skłonności oleju napędowego do emulgowania i pienienia. Dodatek cetanowy również może wykazywać z inhibitorem utleniania efekt antagonistyczny lub synergiczny.



Rys. 93. Składniki wielofunkcyjnego pakietu detergentowo-dyspergującego do oleju napędowego oraz możliwe interakcje

Wielofunkcyjny pakiet detergentowo-dyspergujący do olejów napędowych składający się z wielu dodatków, które wchodzą w interakcje oraz mogą wykazywać niekompatybilność, wymaga przeprowadzenia badań kompatybilności i stabilności laboratoryjnych pakietów dodatków zawierających oprócz poliizobutylenobursztynoimidów także dodatek smarnościowy, inhibitor korozji, demulgator, dodatek przeciwpianny, dodatek zwiększający liczbę cetanową, inhibitor utleniania i biocyd.

Dla potrzeb badań kompatybilności poliizobutylenobursztynoimidów prezentowanych w niniejszej pracy zestawiono dwa pakiety z ich udziałem:

- pakiet detergentowo-dyspergujący Petropak®;
- pakiet cetanowo-detergentowy Energocet®.

Oba pakiety zawierały ten sam zestaw dodatków detergentowo-dyspergujących – m.in. modyfikowane bis-PIBSI i tris-PIBSI. Ponadto w skład pakietu Petropak® wchodziły: dodatek smarnościowy, inhibitor korozji, demulgator, inhibitor pianienia, inhibitor utleniania,

biocyd i rozpuszczalnik. Pakiet cetanowo-detergentowy Energocet® zawierał modyfikowane bis-PIBSI oraz tris-PIBSI, dodatek zwiększający liczbę cetanową (azotan 2-etyloheksyłu), dodatek przeciwpienny i demulgator.

Badanie stabilności i kompatybilności pakietów przeprowadzono według metody opracowanej w Instytucie Nafty i Gazu – Państwowym Instytucie Badawczym dla potrzeb sprawdzenia kompatybilności i trwałości pakietów dodatków do paliw. Badanie to kwalifikuje pakiety dodatków do dalszych testów i stosowania. Ocenę prowadzi się w sposób wizualny, w skali od 1 do 8 (gdzie 1 to ocena najwyższa – próbka klarowna). Określa się również powstające osady w skali od A do H (gdzie A oznacza ocenę najwyższą – brak osadów). Badane próbki należy oceniać, umieszczając naczynie pomiarowe (próbówkę) w świetle żarówki o mocy 150 W. Wymieniona metoda nie określa temperatury, w której należy prowadzić badanie. Najczęściej jako kryterium trwałości pakietów dodatków przyjmuje się ocenę najwyższą (1A), czyli próbkę klarowną i bez osadów po upływie co najmniej siedmiu dni przechowywania próbki w założonej temperaturze. Ocenę trwałości pakietu badano w czasie 21 dni w temperaturach:

- dla Petropaku®: 0°C, 20°C, 40°C;
- dla Energocetu®: -20°C, 20°C, 40°C.

Wyniki badań kompatybilności (ocena wizualna pakietów dodatków Petropak® i Energocet®) przedstawiono w tabelach 29 i 30.

Tabela 29. Wyniki badań kompatybilności (ocena wizualna) pakietu dodatków Petropak®

Temperatura	Petropak®			
	1 dzień	7 dni	14 dni	21 dni
0°C	Ocena 1A klarowna, brak osadów	Ocena 1A klarowna, brak osadów	Ocena 1A klarowna, brak osadów	Ocena 1A klarowna, brak osadów
20°C	Ocena 1A klarowna, brak osadów	Ocena 1A klarowna, brak osadów	Ocena 1A klarowna, brak osadów	Ocena 1A klarowna, brak osadów
40°C	Ocena 1A klarowna, brak osadów	Ocena 1A klarowna, brak osadów	Ocena 1A klarowna, brak osadów	Ocena 1A klarowna, brak osadów

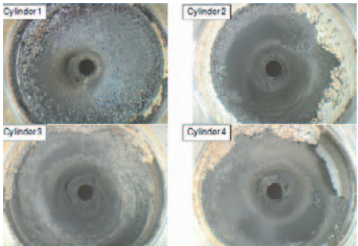
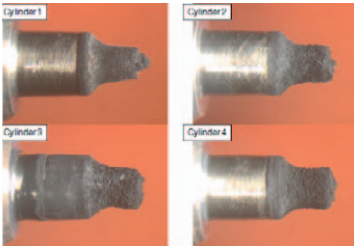
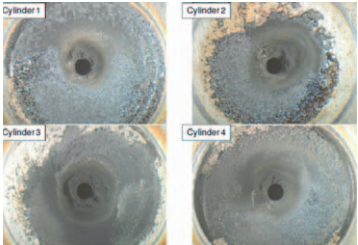
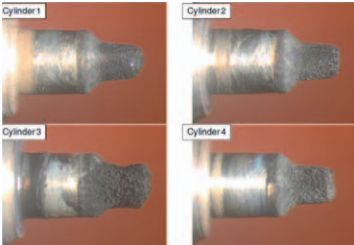
Tabela 30. Wyniki badań kompatybilności (ocena wizualna) pakietu dodatków Energocet®

Temperatura	Energocet®			
	1 dzień	7 dni	14 dni	21 dni
-20°C	Ocena 1A klarowna, brak osadów	Ocena 1A klarowna, brak osadów	Ocena 1A klarowna, brak osadów	Ocena 1A klarowna, brak osadów
20°C	Ocena 1A klarowna, brak osadów	Ocena 1A klarowna, brak osadów	Ocena 1A klarowna, brak osadów	Ocena 1A klarowna, brak osadów
40°C	Ocena 1A klarowna, brak osadów	Ocena 1A klarowna, brak osadów	Ocena 1A klarowna, brak osadów	Ocena 1A klarowna, brak osadów

3.12 Badania poliizobutylenobursztynoimidów w zakresie oceny użytkowej dodatków detergentowo-dyspergujących do olejów napędowych

Stabilny w temperaturze od -20°C do 40°C, wielofunkcyjny pakiet dodatków Petropak® w ilości 500 mg/kg, zawierający w swoim składzie mieszaninę modyfikowanego bispoliizobutylenobursztynoimidu i modyfikowanego trispoliizobutylenobursztynoimidu oraz dodatek smarnościowy Energozol® 52, inhibitor utleniania Petroxiten® 20, demulgator, dodatek przeciwienny i biocyd, poddano badaniom w bazowym oleju napędowym 2 klasy arktycznej oraz w bazowym oleju napędowym letnim (gatunek B) zawierającym 7% (V/V) FAME, uzyskując olej napędowy typu Premium o liczbie cetanowej równej 51 jednostek. Bazowy olej napędowy letni (gatunek B) typu Premium uszlachetniono dodatkowo pakietem detergentowo-cetanowym Energocet® w ilości 1200 mg/kg, uzyskując olej napędowy letni (gatunek B) klasy Power Diesel o liczbie cetanowej równej 55 jednostek. Wyniki badań czystości wtryskiwaczy czopikowych według procedury CEC F-23-01 dla olejów napędowych Premium (klasy arktycznej i letniej gatunek B) oraz oleju napędowego Power Diesel (letni gatunek B) przedstawiono w tabeli 31.

Tabela 31. Wyniki badań czystości wtryskiwaczy czopikowych według CEC F-23-01 olejów Premium i Power Diesel z udziałem 500 mg/kg Petropak® i 1200 mg/kg Energoct®

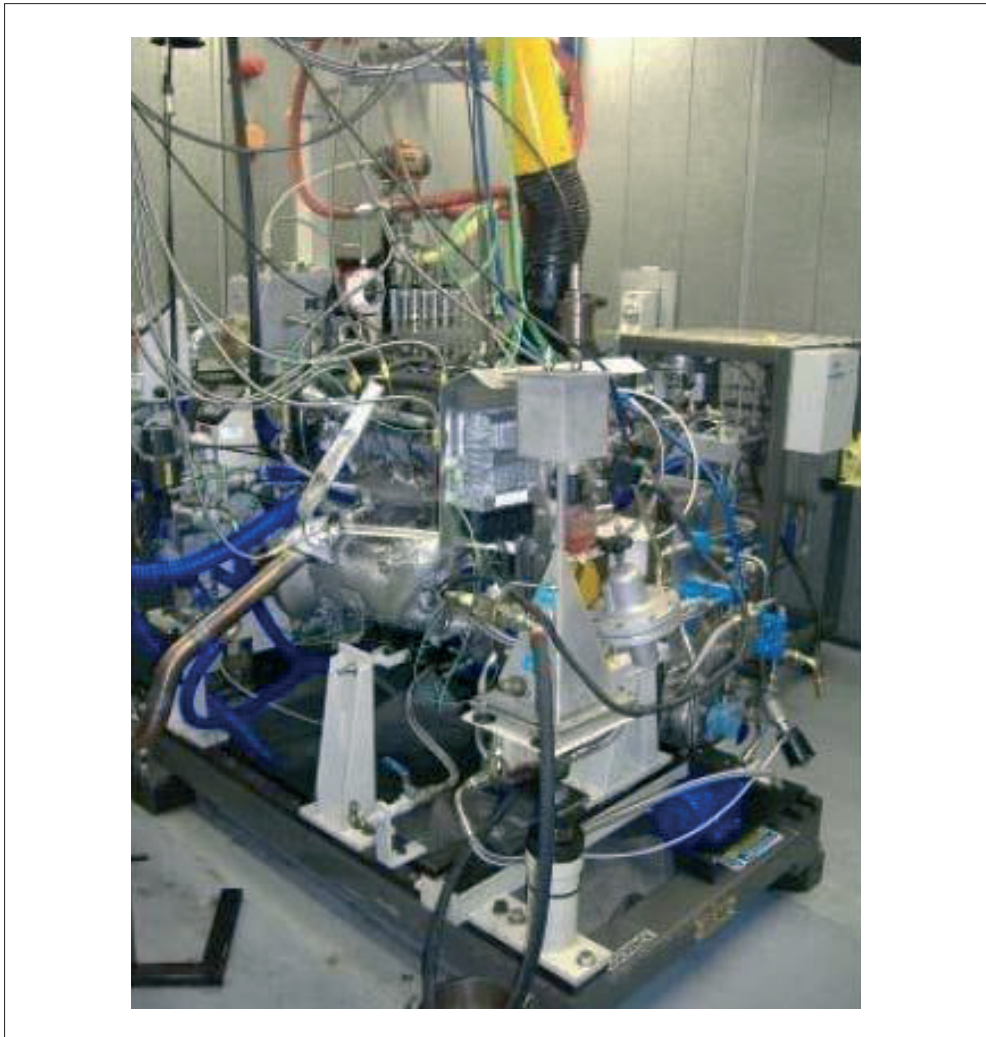
Badane paliwo	Wynik badania w % spadku przepływu powietrza przez wtryskiwacz po badaniu silnikowym wg ISO 4010			
Olej napędowy arktyczny Premium (500 mg/kg Petropak®)	1%			
31%				
Olej napędowy letni (gatunek B) + 7% (V/V) FAME Premium (500 mg/kg Petropak®)				
11%				
Olej napędowy letni (gatunek B) + 7% (V/V) FAME Power Diesel (500 mg/kg Petropak® + 1200 mg/kg Energoct®)				

W marcu 2008 r. CEC sformalizowała i wdrożyła nową procedurę (CEC F-98-08 Direct Injection Common Rail Diesel Engine Nozzle Coking Test) badania silnikowego, dotyczącego koksowania i zanieczyszczania nowoczesnych wtryskiwaczy wielootworowych, jako standardowy test do oceny jakości paliw i skuteczności działania dodatków detergentowych.

Wybrano silnik o zapłonie samoczynnym z bezpośrednim wtryskiem Peugeot DW-10 spełniający normy emisji spalin Euro 4, stosowany powszechnie na rynku europejskim w samo-

chodach osobowych Peugeot 407 2.0 HDi 16V, wyposażony we wtryskiwacze spełniające wymagania norm emisji spalin Euro 5.

Stanowisko silnikowe do badań testowych według procedury CEC F-98-08, oparte o turbodoładowany czterosuwowy silnik PSA DW-10 o zapłonie samoczynnym z bezpośrednim wtryskiem, przedstawiono na rysunku 94.

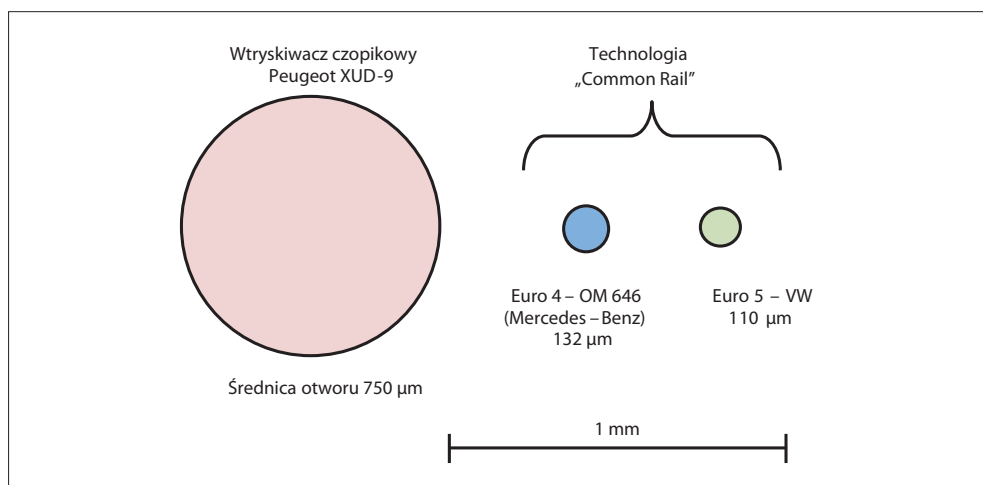


Rys. 94. Stanowisko silnikowe PSA DW-10

Silnik PSA DW-10 stosowany w badaniach testowych według procedury CEC F-98-08 jest silnikiem:

- czterocylindrowym z wtryskiem bezpośrednim,
- z czterema zaworami na cylinder,
- o pojemności 1998 cm³,
- turbodoładowanym z recyrkulacją spalin (EGR),
- o mocy znamionowej 100 kW przy 4000 obrotów na minutę,
- o maksymalnym momencie obrotowym 320 Nm przy 2000 obrotów na minutę,
- wyposażonym we wtryskiwacze Siemens VDO,
- wyposażonym w układ wtryskowy typu *Common Rail* o ciśnieniu 160 MPa,
- z piezoelektrycznie sterowanymi wtryskiwaczami 6-otworowymi o średnicy dysz rozpylających 110 μm.

Światowa Karta Paliw (WWFC 2013) wprowadziła zarówno do oceny czystości wtryskiwaczy czopikowych, jak i do oceny czystości wysokociśnieniowych wtryskiwaczy wielootworowych dla olejów napędowych kategorii 4 i 5, obok procedury CEC F-23-01, procedurę CEC F-98-08. Na rysunku 95 przedstawiono względne średnice dysz rozpylających wtryskiwaczy służących do oceny skłonności paliw do zanieczyszczania wtryskiwaczy [257].



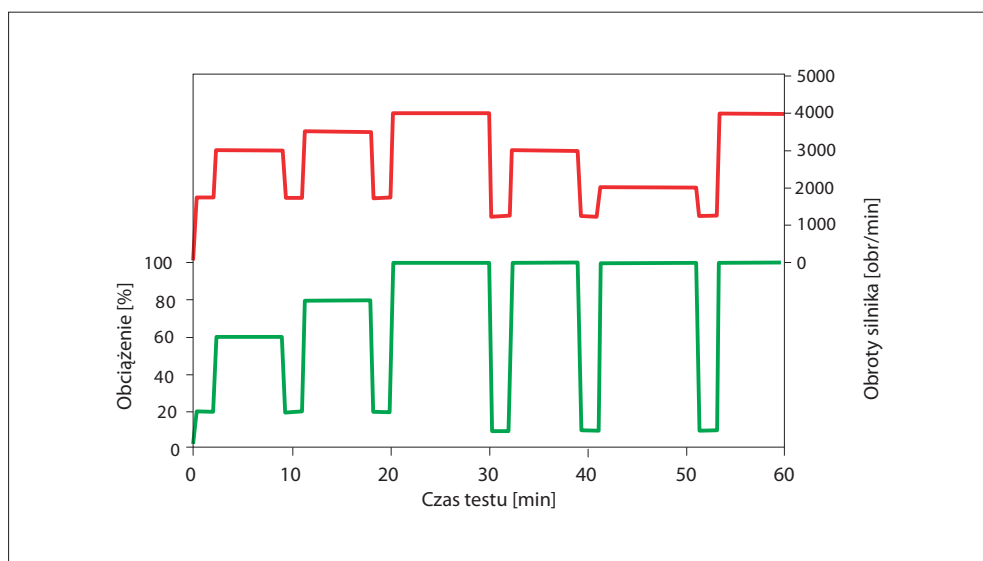
Rys. 95. Względne średnice dysz rozpylających różnych wtryskiwaczy [257]

Według Światowej Karty Paliw (WWFC 2013), dla 4. i 5. kategorii olejów napędowych dopuszcza się maksymalnie 2% straty mocy silnika po badaniu według procedury CEC F-98-08. Test silnikowy PSA DW-10 symuluje warunki jazdy drogowej (autostradowej). Badania silnikowe prowadzone są przy różnych obrotach i obciążeniach silnika oraz obejmują 60-minutowe cykle składające się z 12 faz. W tabeli 32 podano parametry poszczególnych faz, a na rysunku 96 – profil obciążeniowo-obrotowy przebiegu jednego 60-minutowego cyklu.

Tabela 32. Parametry 12-fazowego cyklu badawczego testu na silniku PSA DW-10

Faza	Czas [min]	Obroty silnika [obr/min] ±20 obr/min	Obciążenie [%]	Moment obrotowy [Nm] ±5 Nm
1	2	1750	(20)	62
2	7	3000	(60)	173
3	2	1750	(20)	62
4	7	3000	(80)	212
5	2	1750	(20)	62
6	10	4000	100	*
7	2	1250	(10)	25
8	7	3000	100	*
9	2	1250	(10)	25
10	10	2000	100	*
11	2	1250	(10)	25
12	7	4000	100	*
	Σ = 60			

Dla każdego wykonywanego testu montuje się nowy zestaw wtryskiwaczy, które są sprawdzane w 16-godzinny teście na paliwie odniesienia (referencyjnym) niepowodującym ich zanieczyszczenia. Sprawdza się obserwowaną moc, wielkość przedmuchu gazów spalinowych z komory spalania do skrzyni korbowej w zależności od momentu obrotowego silnika i zużycie paliwa w porównaniu ze znanymi wartościami. Mierzy się poziom oleju smarowego przed rozpoczęciem i po zakończeniu badania w celu określenia jego zużycia. Procedura badania składa się z naprzemiennych czterech sekwencji 8-godzinnej pracy silnika (według profilu obciążeniowo-obrotowego przedstawionego na rysunku 96) i trzech sekwencji 4-godzinnego postoju silnika. Całkowity czas testu wynosi zatem $16 + 32 + 12 = 60$ godzin.



Rys. 96. Profil obciążeniowo-obrotowy przebiegu 1 cyklu badawczego na silniku PSA DW-10

Procedura CEC F-98-08 PSA DW-10 umożliwia również badanie skuteczności działania dodatków detergentowo-dyspergujących w zakresie ich właściwości usuwających zanieczyszczenia z wtryskiwaczy po około 16-godzinnym zabrudzeniu w teście *dirt-up*. Test silnikowy *dirt-up* prowadzi się przy użyciu referencyjnego oleju napędowego CEC RF 06-03, niezawierającego FAME, stosowanego jako certyfikowane paliwo do badań legislacyjnych silników spełniających wymagania norm emisji spalin Euro 4. W celu

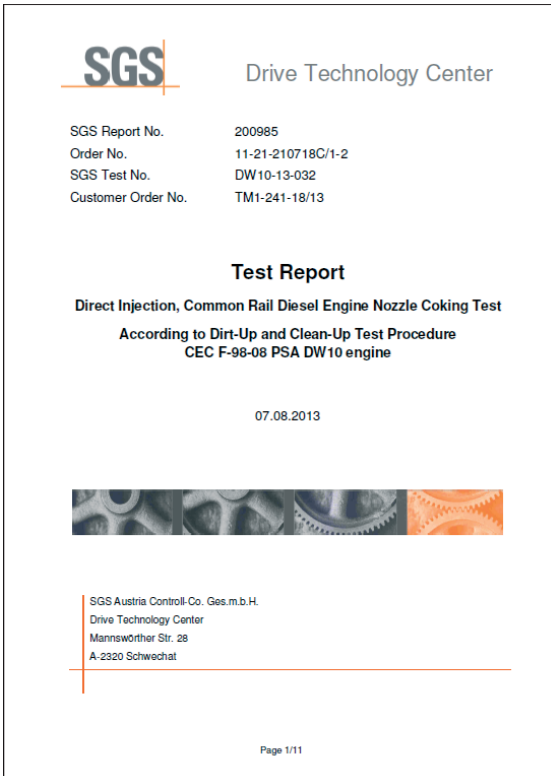
przyspieszenia zanieczyszczania wtryskiwaczy w procedurze *dirt-up* do paliwa dodaje się 1 mg/kg cynku w postaci neodekalanianu cynku. Właściwości paliwa referencyjnego CEC RF 06-03 przedstawiono w tabeli 33.

Tabela 33. Właściwości paliwa referencyjnego CEC RF 06-03

Właściwości	Jednostka	Wyniki badań	
		minimum	maksimum
Liczba cetanowa		52,0	54,0
Gęstość w temperaturze 15°C	[kg/m ³]	833,0	837,0
Skład frakcyjny: – do 245°C przedestylowało – do 350°C przedestylowało – temperatura końca destylacji	[% (V/V)] [% (V/V)] [°C]	50,0 95,0 –	– – 370
Temperatura zapłonu	[°C]	55,0	–
Temperatura blokady zimnego filtra	[°C]	–	–5
Lepkość kinematyczna w temperaturze 40°C	[mm ² /s]	2,3	3,3
Zawartość siarki	[mg/kg]	–	10,0
Zawartość policyklicznych węglowodorów aromatycznych	[% (m/m)]	3,0	6,0
Odporność na utlenianie, całkowite osady nierozpuszczalne	[g/m ³]	–	25,0
Zawartość estrów metyloowych kwasów tłuszczowych (FAME)	[% (V/V)]	brak	brak
Smarność, skorygowana średnica śladu	[µm]	–	400
Liczba kwasowa mocnych kwasów	[mg KOH/g]	–	0,02
Zawartość wody	[mg/kg]	–	200

Po teście silnikowym obejmującym cykl *dirt-up* wykonuje się 32-godzinny test *clean-up* z użyciem paliwa zawierającego skuteczne dodatki detergentowo-dyspergujące i 1 mg/kg Zn w postaci neodekanianu cynku. Badania silnikowe oleju napędowego Power Diesel zawierającego 500 mg/kg Petropaku® i 1200 mg/kg Energocetu® według procedury CEC F-98-08 PSA DW-10 *dirt-up* i *clean-up* wykonano w Laboratorium Silnikowym SGS Drive Technology Center w Austrii. Na rysunku 97 przedstawiono pierwszą stronę raportu badań. Na rysunku 98 pokazany został spadek mocy silnika w kW w cyklu badań zanieczyszczających *dirt-up* i odzyskanie mocy silnika w cyklu badań oczyszczających *clean-up*.

Na rysunku 99 przedstawiono natomiast spadek mocy silnika wyrażony w procentach po 16-godzinnym cyklu badań *dirt-up* i odzyskanie mocy po 32-godzinnym cyklu badań *clean-up*. Strata mocy po badaniu *clean-up* wyniosła poniżej 1%.




SGS Drive Technology Center

SGS Report No. 200985
Order No. 11-21-210718C/1-2
SGS Test No. DW10-13-032
Customer Order No. TM1-241-18/13

Test Report
Direct Injection, Common Rail Diesel Engine Nozzle Coking Test
According to Dirt-Up and Clean-Up Test Procedure
CEC F-98-08 PSA DW10 engine

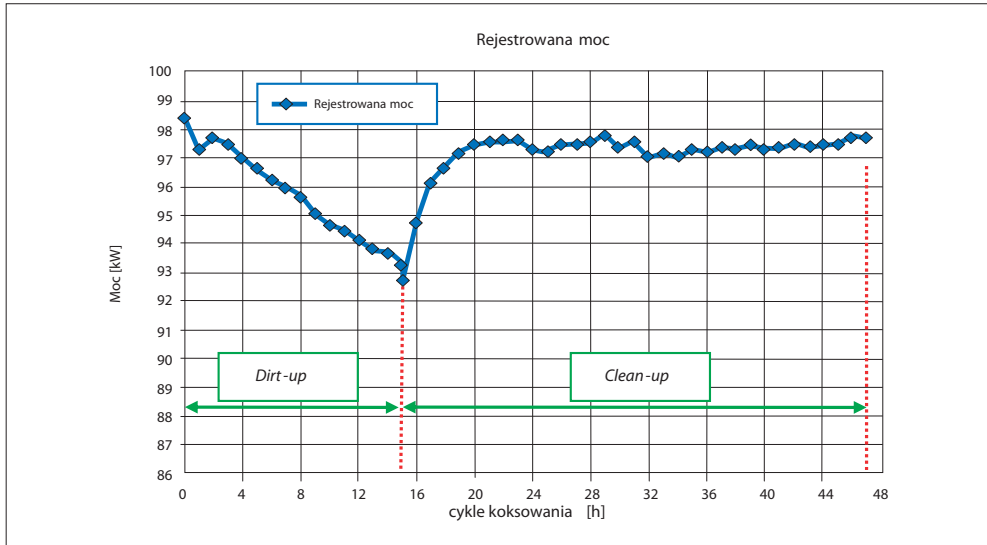
07.08.2013



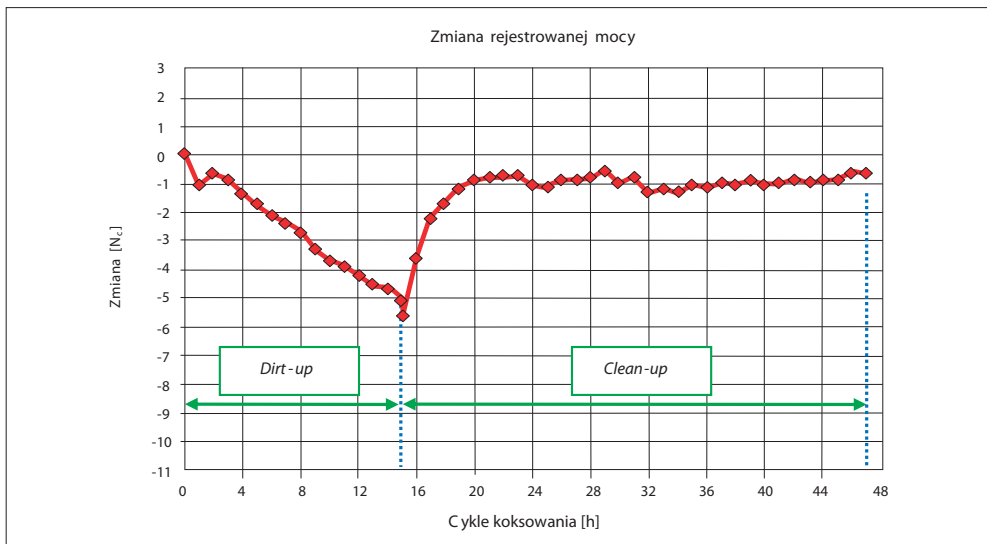
SGS Austria Controlf-Co. Ges.m.b.H.
Drive Technology Center
Mannswörther Str. 28
A-2320 Schwedhat

Page 1/11

Rys. 97. Raport z badań silnikowych według procedury CEC F-98-08 PSA DW-10 *dirt-up/clean-up*



Rys. 98. Spadek i odzyskanie mocy silnika w cyklu badań zanieczyszczających i cyklu badań oczyszczających



Rys. 99. Strata i odzyskanie mocy silnika wyrażone w procentach po cyklu badań zanieczyszczających i oczyszczających

Ważnym zagadnieniem dotyczącym wielofunkcyjnych dodatków detergentowo-dyspergujących i cetanowo-detergentowych jest ich kompatybilność z olejami silnikowymi, smarującymi tłoczki, promieniowe i rzędowe pompy paliwowe, stosowane w samochodach dostawczych i ciężarowych. Badania kompatybilności pakietów dodatków detergentowo-dyspergujących i cetanowo-detergentowych wykonuje się w oparciu o procedurę German Society for Petroleum and Coal Science and Technology DG MK 531-1 Test for engine oil compatibility. Badania polegają na zmieszaniu oleju silnikowego Super High Performance Diesel Oil SHPDO w klasie lepkości SAE 15W/40 z pakietem dodatków do oleju napędowego w stosunku masowym 50:50, przechowywaniu mieszaniny w temperaturze 90°C przez 72 godziny, a następnie – po schłodzeniu próbki do temperatury 20°C – ocenie wizualnej powstałych w niej osadów, żeli, zmętnień w ciągu 1 godziny. Ocenę wizualną w zakresie jednorodności próbki rozszerzono o badanie turbidymetryczne. Próbkę rozcieńczono, uzupełniając do 500 ml bazowym olejem napędowym, wymieszano i oceniono wygląd roztworu. Po upływie 2 godzin roztwór ponownie wymieszano i przefiltrowano, przy ciśnieniu 800 hPa, przez filtr o średniej średnicy porów 0,8 mikrona oraz zmierzono czas filtracji 500 ml roztworu. Czas filtracji nie powinien przekraczać 900 sekund, a roztwór końcowy powinien być klarowny i bez osadów. Wyniki badań kompatybilności oleju silnikowego z pakietami dodatków do oleju napędowego Petropak® i Energocet® przedstawiono w tabeli 34.

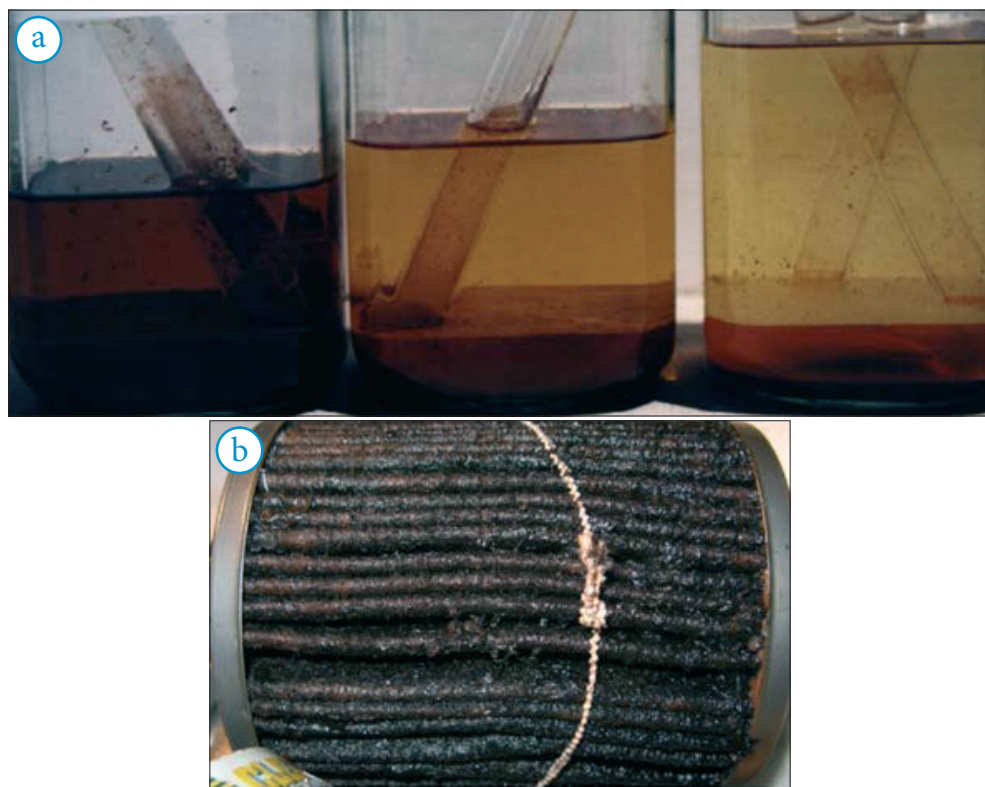
Tabela 34. Wyniki badań kompatybilności pakietów dodatków Petropak® i Energocet® z olejem silnikowym SHPDO SAE 15W/40 według procedury DG MK 531-1

Badany pakiet	Czas filtracji [s]	Wygląd roztworu
Petropak®	106	klarowny, bez osadu
Energocet®	187	klarowny, bez osadu

Wprowadzenie oleju napędowego o ultraniskiej zawartości siarki (poniżej 10 mg/kg) z zawartością 7% (V/V) FAME spowodowało wzrost skłonności paliwa do zakażenia mikrobiologicznego. Estry metylove kwasów tłuszczowych jako odnawialny komponent oleju napędowego o właściwościach higroskopijnych, łatwo ulegający biodegradacji, są

znakomitą pożywką dla rozwoju życia mikrobiologicznego. Estry metylowe kwasów tłuszczowych ulegają cztery razy szybciej biologicznej degradacji niż konwencjonalny olej napędowy pochodzenia naftowego [258]. Ponadto w zakresie temperatur od 4°C do 35°C estry metylowe kwasów tłuszczowych absorbują od 15 do 25 razy więcej wody niż konwencjonalny olej napędowy. Czynniki te sprzyjają rozwojowi życia mikrobiologicznego w czasie magazynowania i dystrybucji takiego paliwa. Skutkami infekcji mikrobiologicznej paliwa są: zmętnienie, zmiana koloru, wzrost zanieczyszczeń w postaci osadów i szlamów, wzrost lepkości i pogorszenie filtrowalności paliwa.

Na rysunku 100 przedstawiono fotografie zainfekowanego mikrobiologicznie oleju napędowego oraz filtr paliwa zanieczyszczony osadem po degradacji mikrobiologicznej paliwa.



Rys. 100. Infekcja mikrobiologiczna oleju napędowego i zanieczyszczony filtr paliwa

- a) zainfekowany mikrobiologicznie olej napędowy
- b) filtr paliwa zanieczyszczony osadem po degradacji mikrobiologicznej paliwa

Dodatki o działaniu biobójczym odgrywają zasadniczą rolę w zapobieganiu i usuwaniu problemów związanych z obecnością mikroorganizmów w oleju napędowym.

W prezentowanej pracy wielofunkcyjny dodatek detergentowo-dyspergujący Petropak® zawierał kompatybilne z zastosowanymi poliizobutylenobursztynoimidami biocydy szczególnie opisane w wynalazkach PL 217137 i PL 218043 [259, 260]. Skuteczność ich działania biobójczego sprawdzono w teście prewencyjnym według metody ASTM E-1259:10 Evaluation of Antimicrobials in Liquid Fuels Boiling Below 390°, oznaczając zawartość mikroorganizmów w fazie paliwowej metodą IP385 Determination of viable aerobic microbial content of fuel components boiling below 390°C. Zastosowana metodyka odzwierciedla czterokrotne przetankowanie paliwa w łańcuchu dystrybucji i polega na czterokrotnym kontaktowaniu paliwa ze skażoną fazą wodną przy stosunku fazy paliwowej do fazy wodnej 400:1. Badanie trwa cztery tygodnie. Wyniki badań skuteczności działania biocydów w zakresie ochrony mikrobiologicznej w teście prewencyjnym przedstawiono w tabeli 35.

Tabela 35. Wyniki badań skuteczności działania biocydów w zakresie ochrony mikrobiologicznej w teście prewencyjnym

Lp.	Czas trwania testu [tygodnie]	Badane paliwo	Materiał badawczy	Zawartość mikroorganizmów w fazie paliwowej [kom/l] i wodnej [kom/ml]		
				bakterie tlenowe	drożdże	grzyby pleśniowe
1	1	Olej napędowy letni (gatunek B) +7% (V/V) FAME Premium (500 mg/kg Petropak®)	paliwo	<200	<200	<200
			woda	<200	<20	<20
2	2	Olej napędowy letni (gatunek B) +7% (V/V) FAME Premium (500 mg/kg Petropak®)	paliwo	<200	<200	<200
			woda	<200	<20	<20
3	3	Olej napędowy letni (gatunek B) +7% (V/V) FAME Premium (500 mg/kg Petropak®)	paliwo	<200	<200	<200
			woda	<200	<20	<20

Lp.	Czas trwania testu [tygodnie]	Badane paliwo	Materiał badawczy	Zawartość mikroorganizmów w fazie paliwowej [kom/l] i wodnej [kom/ml]		
				bakterie tlenowe	drożdże	grzyby pleśniowe
4	4	Olej napędowy letni (gatunek B) +7% (V/V) FAME Premium (500 mg/kg Petropak®)	paliwo	<200	<200	<200
			woda	<200	<20	<20

* Obecność poniżej 200 komórek/l w paliwie pozwala uznać, że paliwo jest pozbawione życia mikrobiologicznego

** Obecność poniżej 200 komórek/ml w wodzie dla bakterii tlenowych i poniżej 20 dla drożdży i grzybów pleśniowych pozwala uznać wodę za niezainfekowaną mikroorganizmami

W tabeli 36 przedstawiono wybrane wyniki badań użytkowych wielofunkcyjnego pakietu detergentowo-dyspergującego i pakietu detergentowo-cetanowego w oleju napędowym Premium zawierającym 500 mg/kg Petropaku® i w oleju napędowym Power Diesel zawierającym 500 mg/kg Petropaku® i 1200 mg/kg Energocetu®.

Tabela 36. Wyniki badań wielofunkcyjnego pakietu detergentowo-dyspergującego i pakietu detergentowo-cetanowego w olejach napędowych

Bazowy olej napędowy letni (gatunek B) +7% (V/V) FAME	Wymóg	Pakiety	
		Petropak®	Energocet®
Dozowanie [mg/kg]		500	1200
Smarność według PN-EN ISO 12156-1 [µm]	maks. 460	399	427
Kompatybilność według DGMK 531-1 czas filtracji [s]	maks. 300	106	87

Bazowy olej napędowy letni (gatunek B) +7% (V/V) FAME	Wymóg	Pakiety	
		Petropak®	Energocet®
Liczba cetanowa	min. 51/55	52	59,8
Wskaźnik zmniejszenia drożności rozpylaczy według CEC F-23-01 [%]	maks. 60	31	–
Wskaźnik zmniejszenia drożności rozpylaczy według CEC F-23-01 [%] (500 mg/kg Petropak® + 1200 mg/kg Energocet®)	maks. 30	–	11
Strata mocy po badaniu w teście <i>dirt-up/clean-up</i> według CEC F-98-08 [%]	maks. 2	–	<1
Odporność na utlenianie (Rancimat) [h]	min. 40	60,0	56,7
Korozja według ASTM D 665A	maks. B ⁺⁺	A	–
Pienienie według NF M07-075:			
– objętość piany [cm ³]	maks. 100	30	–
– czas zaniku piany [s]	maks. 15	4,8	–
Oddziaływanie z wodą według ASTM D 1095:			
– zmiana objętości warstwy wodnej	±3,0	1,0	1,0
– wygląd powierzchni międzyfazowej	maks. 1b	1b	1b
– stopień rozdziału faz	maks. 2	2	2

Bazowy olej napędowy letni (gatunek B) +7% (V/V) FAME	Wymóg	Pakiety		
		Petropak®	Energocet®	
Zawartość mikroorganizmów w fazie paliwowej [kom/l] i wodnej [kom/ml] po czterokrotnym kontaktowaniu paliwa ze skażoną fazą wodną:				
bakterie tlenowe	paliwo	<200	<200	–
	woda	<200	<200	–
drożdże	paliwo	<200	<200	–
	woda	<20	<20	–
grzyby pleśniowe	paliwo	<200	<200	–
	woda	<20	<20	–

4. Podsumowanie i wnioski

Transport przyczynia się w dużym stopniu do zanieczyszczenia powietrza oraz emisji gazów cieplarnianych, których poziom ciągle rośnie. W Unii Europejskiej w 2009 r. eksploatowanych było ponad 270 mln pojazdów samochodowych, z których znaczna część napędzana była silnikiem o zapłonie samoczynnym, zwanym również silnikiem wysokoprężnym.

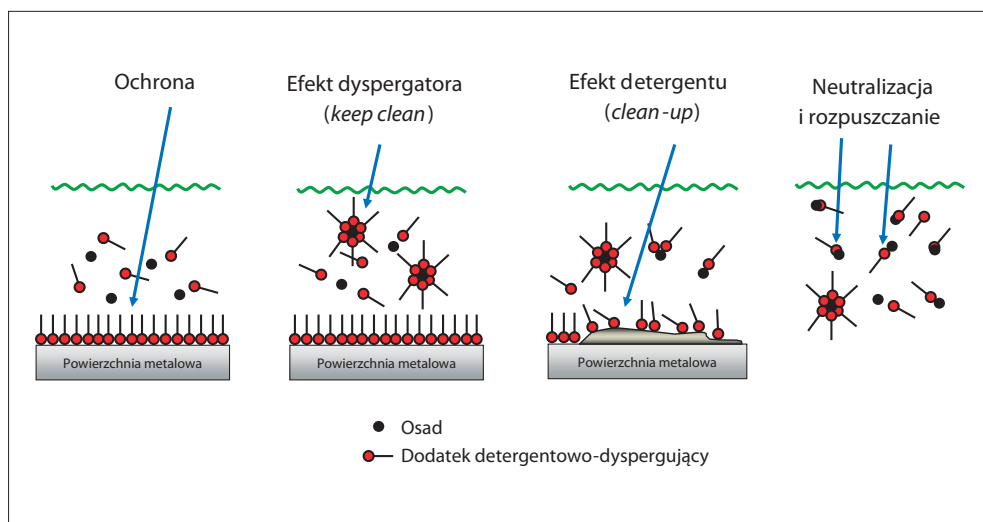
Prawodawstwo Unii Europejskiej reguluje emisję z pojazdów samochodowych za pomocą norm emisji Euro. Dyrektywa Rady 91/441/EEC z 26 grudnia 1991 r. wprowadziła ograniczenia ilościowe zawartości tlenku węgla (CO), węglowodorów (HC) i tlenków azotu (NO_x) w spalinach. Konieczność obniżenia emisji szkodliwych składników spalin z silnika o zapłonie samoczynnym wymusiła modyfikację konstrukcji silnika, jak również rozbudowę układów oczyszczania spalin. Jednym z podstawowych czynników decydujących o jakości przygotowania ładunku w cylindrze silnika o zapłonie samoczynnym jest wtrysk paliwa. Jakość rozpylenia paliwa wpływa na makrostrukturę i mikrostrukturę rozpylonej strugi paliwa i przygotowanie mieszanki paliwowo-powietrznej w cylindrze.

Początkowo w silnikach samochodów osobowych o zapłonie samoczynnym najczęściej stosowano wtrysk do wstępnej komory znajdującej się w głowicy silnika, nazywanej z uwagi na ukształtowanie strugi powietrza w jej wnętrzu komorą wirową. W celu ukształtowania strugi wtryskiwanego paliwa do komory wstępnej stosowano wtryskiwacze czopikowe, w których iglica rozpylacza zakończona była czopikiem walcowym lub stożkowym. Obecnie wszystkie nowe pojazdy z silnikiem o zapłonie samoczynnym wyposażone są w wysoko-ciśnieniowe układy bezpośredniego wtrysku paliwa, zwane *High Pressure Common Rail System* (HPCRS). Wprowadzenie do seryjnej produkcji systemów *Common Rail* wymagało opanowania zaawansowanej technologii wytwarzania wtryskiwaczy wielootworowych oraz zaawansowanej elektroniki sterującej. Rozpoczęcie stosowania HPCRS zwiększyło moc i moment obrotowy silnika, poprawiło właściwości jezdne pojazdu oraz obniżyło do 30% zużycie paliwa, a poziom emisji spalin uległ redukcji o 95% w stosunku do silników z po-

średnim wtryskiem oleju napędowego. Cechą charakterystyczną warunków pracy aparatury wtryskowej HPCRS jest doprowadzenie paliwa pod wysokim ciśnieniem do wtryskiwaczy umieszczonych w cylindrach silnika. Elementy aparatury wtryskowej HPCRS podlegają wysokim ciśnieniom cieplnym i mechanicznym. Obciążenia mechaniczne wynikają przede wszystkim z wysokich wartości ciśnienia paliwa podczas wtrysku do komory spalania. Paliwo o należytej smarności, zapobiegającej zatarciu lub uszkodzeniu wysokociśnieniowych pomp paliwa, pod ciśnieniem z zasobnika jest kierowane do sterowanych elektromagnetycznie lub piezoelektrycznie wtryskiwaczy zawierających zazwyczaj od 6 do 8 otworów o średnicy 130 μm (dla wtryskiwaczy przeznaczonych do silników o zapłonie samoczynnym spełniających normy emisji Euro 4) lub rozpylaczy o średnicy 110 μm (dla wtryskiwaczy przeznaczonych do silników o zapłonie samoczynnym spełniających normy emisji Euro 5). Wysokie ciśnienie panujące wewnątrz wtryskiwacza wynoszące 250 MPa i wysoka temperatura rozpylacza równa 300°C dla wtryskiwaczy ze wzmocnieniem hydraulicznym umieszczonych w komorze cylindra oraz małe średnice otworów dyszy rozpylającej paliwo powodują powstawanie węglowych osadów (koks i nagaru), tworzących się na końcówkach u wylotu dyszy rozpylaczy. 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 przyczynia się do spowolnienia procesu spalania i wzrostu emisji cząstek stałych.

Niektóre właściwości paliwa, takie jak: wysoka lepkość, niska lotność, zawartość olefin, związków aromatycznych i biokomponentów (FAME), ułatwiają tworzenie się na końcówce wtryskiwaczy nagarów i koksów. Istotny wpływ na koksowanie końcówek wtryskiwaczy i tworzenie wewnętrznych osadów we wtryskiwaczach (tzw. *Internal Diesel Injector Deposits* – IDID) ma zawartość śladowych zanieczyszczeń paliwa metalami, takimi jak: Na, Zn, Cu, Ca, Pb. Mechanizm wytwarzania IDID różni się od mechanizmu zanieczyszczania 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 uwarunkowanym wieloma czynnikami, a powstające IDID mają różną morfologię zależną od przebiegu potencjalnych reakcji chemicznych zachodzących pomiędzy kwasami karboksylowymi, kwasami alkenylobursztynowymi jako inhibitorami korozji, dodatkami smarnościami,

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 także wytyczne producentów układów wtryskowych przedstawione w postaci deklaracji wspólnego stanowiska z 2012 r. odnośnie wymagań jakościowych oleju napędowego, jak również wytyczne Światowej Karty Paliw (wydanie piąte z września 2013 r.) dla oleju napędowego kategorii 4. 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 wymusiły na producentach paliw stosowanie dodatków detergentowo-dyspergujących. Dodatkami takimi, utrzymującymi w należytej czystości rozpylacze paliwa oraz usuwającymi z ich powierzchni powstałe osady, są poliizobutylenobursztynoimidy. Mechanizm działania rozpuszczonych w oleju napędowym poliizobutylenobursztynoimidów, przedstawiony na rysunku 101, polega na solubilizacji ciekłych produktów utleniania, degradacji termicznej i termooksydacyjnej paliwa oraz peptyzacji trudno rozpuszczalnych osadów w oleju napędowym, powstałych w wyniku utleniania prekursorów osadów zawartych w paliwie.



Rys. 101. Mechanizm działania dodatków detergentowo-dyspergujących

Mechanizm solubilizacji i peptyzacji nierozpuszczalnych w oleju napędowym produktów przez poliizobutylenobursztyniimidy zależy od struktury dodatku detergentowo-dyspergującego, kształtu i wielkości tworzonych przez PIBSI odwróconych micel w środowisku apolarnym, jakim jest olej napędowy. Ponadto poliizobutylenobursztyniimidy wykazują zdolność do zwilżania powierzchni metalowych i tworzenia filmu ochronnego zapobiegającego osadzeniu się wysokoadhezyjnych osadów i laków, utrzymując w ten sposób w czystości wtryskiwacze czopikowe i wielootworowe. Utrzymanie w czystości zaawansowanych technologicznie układów wtrysku paliwa odgrywa kluczową rolę w kontroli emisji spalin, zużycia paliwa i trwałości silnika. W prezentowanej pracy do badań właściwości detergentowo-dyspergujących wybrano modyfikowane poliizobutylenobursztyniimidy: monopoliizobutylenobursztyniimid, bispoliizobutylenobursztyniimid i trispoliizobutyleno-bursztyniimid. Mono-PIBSI, bis-PIBSI i tris-PIBSI otrzymano w reakcji acylowania tetraetylenopentaminy (*tetraethylenepentamine* – TEPA) bezwodnikiem poliizobutylenobursztynowym PIBSA 1050. W reakcji acylowania TEPA użyto bezwodnika poliizobutylenobursztynowego (PIBSA), otrzymanego z wysokoreaktywnego poliizobutyleno o średnim liczbowym ciężarze cząsteczkowym 950 daltonów w procesie enowym Aldera. Zastosowana PIBSA 1050 nie zawierała produktów bismaleinowania.

Skuteczność działania detergentowo-dyspergującego modyfikowanego monopoliizobutylenobursztyniimidu (mono-PIBSI) jako surfaktantu o strukturze liniowej, modyfikowanego bispoliizobutylenobursztyniimidu (bis-PIBSI), będącego surfaktantem typu gemini, i trispoliizobutylenobursztyniimidu (tris-PIBSI) o strukturze mocno rozgałęzionej badano w napędowym oleju bazowym arktycznym niezawierającym FAME i w oleju napędowym letnim (gatunek B) niezawierającym i zawierającym 7% (V/V) FAME w ilości 100 mg PIBSI/kg bazowego oleju napędowego według procedury CEC F-23-01 na czystość wtryskiwaczy czopikowych.

Istotnym zagadnieniem mającym wpływ na czystość wtryskiwaczy było zbadanie wpływu dodatku cetanowego (azotan 2-etyloheksylu) na właściwości zapłonowe oraz na właściwości oksydacyjne i termooksydacyjne bazowego oleju napędowego zawierającego FAME z opracowanym w Instytucie Nafty i Gazu – Państwowym Instytucie Badawczym dodatkiem przeciwutleniającym nowej generacji – Petroxiten® 20.

W ramach prezentowanej pracy wykonano również badania wpływu dodatku smarnościowego na skłonność do zanieczyszczania wtryskiwaczy czopikowych. Wiadomo, że poliizobutylenobursztyniimidy wchodzi w interakcję z dodatkami smarnościowymi, inhibitorami korozji i wykazują skłonność do tworzenia trwałych emulsji z wodą oraz do pienienia. Dlatego producenci paliw nie stosują tylko dodatków detergentowo-dyspergujących, lecz wielofunkcyjne pakiety detergentowo-dyspergujące posiadające w swoim składzie

inne dodatki uszlachetniające, które wykazują wzajemną kompatybilność. Inhibitory korozji, dodatki smarnościowe i produkty starzenia i hydrolizy FAME tworzą w oleju napędowym micelarne układy odwróconych micel i uczestniczą w różnych wzajemnych interakcjach. Oddziaływania te wpływają na zdolność do solubilizacji ciekłych produktów i peptyzację osadów przez micelle utworzone przez poliizobutylenobursztynoimidy.

Aby zapobiec niekorzystnym interakcjom modyfikowanych poliizobutylenobursztynoimidów z pozostałymi dodatkami wielofunkcyjnego pakietu detergentowo-dyspergującego (Petropak®) i pakietu cetanowo-detergentowego (Energocet®), takimi jak: dodatek smarnościowy, inhibitor utleniania, dodatek cetanowy, dodatek przeciwiopienny, demulgator i biocyd, wykonano badania kompatybilności pakietów w zakresie temperatur od 0°C do 40°C dla pakietu Petropak® i od -20°C do 40°C dla pakietu Energozol®. Ocena wizualna (brak zmętniania, rozdziału faz i osadów) badanych pakietów wykazywała kompatybilność wybranych dodatków z modyfikowanymi bis- i trispoliizobutylenobursztynoimidami, potwierdzając przyjęte założenia dotyczące trwałości i stabilności opracowanych pakietów.

Pakiet detergentowo-dyspergujący Petropak® zawierał modyfikowane bis-PIBSI i tris-PIBSI, dodatek smarnościowy Energozol® 52, inhibitor utleniania Petroxiten® 20, inhibitor korozji, demulgator i biocyd. Natomiast pakiet cetanowo-detergentowy zawierał modyfikowane bis-PIBSI i tris-PIBSI, dodatek zwiększający liczbę cetanową (azotan 2-etyloheksylu), dodatek przeciwiopienny i demulgator.

Ocenę właściwości detergentowych wielofunkcyjnego pakietu dodatków Petropak®, zawierającego modyfikowane poliizobutylenobursztynoimidy (bis-PIBSI i tris-PIBSI), w oleju napędowym arktycznym Premium i w oleju napędowym Premium letnim (gatunek B) + 7% (V/V) FAME dla paliwa bazowego uszlachetnionego pakietem Petropak® w ilości 500 mg/kg wykonano według procedury CEC F-23-01. Wyniki badań czystości wtryskiwaczy czopikowych według CEC F-23-01 wykazały w przypadku oleju napędowego Premium arktycznego 1% spadku przepływu powietrza, a w odniesieniu do oleju napędowego Premium letniego (gatunek B) + 7% (V/V) FAME – 31% spadku przepływu powietrza przez wtryskiwacz czopikowy przy limicie określanym w WWFC 2013 (maksymalnie 85% spadku przepływu powietrza).

Wykonano również badanie czystości wtryskiwaczy dla oleju napędowego Power Diesel zawierającego 500 mg/kg Petropaku® i 1200 mg/kg Energocetu® w oleju napędowym letnim (gatunek B) + 7% (V/V) FAME według procedur CEC F-23-01 i CEC F-98-08. W tym przypadku uzyskano następujące wyniki: dla czystości wtryskiwaczy czopikowych 11% spadku przepływu powietrza przez wtryskiwacz czopikowy i poniżej 1% straty mocy silnika po badaniu *dirt-up/clean-up* dla 6-otworowych wtryskiwaczy wysokociśnieniowych,

co jest wynikiem o 50% lepszym od maksymalnej straty mocy ustalonej w Światowej Karcie Paliw dla oleju napędowego kategorii 4. zawierającego 5% (V/V) FAME.

Zaawansowane technologicznie oleje napędowe Premium i Power Diesel, zawierające pakiety dodatków Petropak® i Energocet®, przeznaczone są dla silników o zapłonie samoczynnym spełniających normy emisji Euro 6/VI i charakteryzują się wysoką trwałością termodynamiczną oraz odpornością na ścinanie mechaniczne tworzonego w paliwie (przez zastosowane modyfikowane poliizobutylenobursztynoimidy) stabilnego układu micelnego, wykazującego właściwości detergentowo-dyspergujące *keep clean* i *clean-up*, potwierdzonego badaniami silnikowymi według procedur CEC F-23-01 i CEC F-98-08.

Pakiety wielofunkcyjnych dodatków Petropak® i Energocet® z zastosowanymi modyfikowanymi poliizobutylenobursztynoimidami wykazały pełną synergię z dobranymi pozostałymi dodatkami pakietów, spełniając wymagania Światowej Karty Paliw (WWFC 2013) i normy EN 590 w zakresie istotnych właściwości użytkowych paliwa.

Wnioski

Uzyskane wyniki pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

- 1) Warunki pracy silnika o zapłonie samoczynnym oraz konstrukcja nowoczesnych układów wtrysku paliwa HPCRS, wysoka temperatura, wysokie ciśnienie, małe średnice otworów rozpylaczy paliwa (od 110 μm do 130 μm) wymuszają stosowanie do zasilania zaawansowanych technologicznie silników o zapłonie samoczynnym paliw o dużej odporności oksydacyjnej i termooksydacyjnej, dobrej smerności, ulepszonych właściwościach zapłonowych, a przede wszystkim zawierających skuteczne dodatki detergentowo-dyspergujące zapobiegające tworzeniu się wewnętrznych IDID i koksów lub nagarów na końcówkach wtryskiwaczy.
- 2) Utrzymanie w czystości zaawansowanych technicznie układów wtrysku paliwa w silniku o zapłonie samoczynnym odgrywa kluczową rolę w kontroli emisji NO_x , cząstek stałych (PM_{10} , $\text{PM}_{2,5}$), wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, tlenku węgla, zużycia paliwa i sprawności oraz trwałości silnika.
- 3) Mechanizm tworzenia zewnętrznych osadów w postaci koksu na końcówkach wtryskiwaczy i wewnątrz dysz rozpylających oraz wewnętrznych IDID, mimo licznie prowadzonych badań i najnowszych publikacji, nie został całkowicie wyjaśniony i zależy od wielu czynników.
- 4) Wyjaśnienie mechanizmu tworzenia osadów IDID, jak również powstawania koksu w dyszach rozpylaczy jest utrudnione ze względu na brak odpowiednich narzędzi badawczych symulujących bardzo trudne warunki panujące wewnątrz komory spalania i wewnątrz wysokociśnieniowych wtryskiwaczy.
- 5) Jedynym wiarygodnym narzędziem badawczym są badania silnikowe według procedur zaproponowanych i uzgodnionych przez producentów układów wtryskowych i silników o zapłonie samoczynnym, przedstawionych w Światowej Karcie Paliw (WWFC 2013): według CEC F-23-01 dla silników o zapłonie samoczynnym

- z pośrednim wtryskiem paliwa oraz według procedury CEC F-98-08 dla silników o zapłonie samoczynnym z bezpośrednim wtryskiem paliwa do komory spalania.
- 6) Zastosowane i przebadane w testach silnikowych modyfikowane bispoliizobutylenobursztynoimidy razem z modyfikowanymi trispoliizobutylenobursztynoimidami przy stężeniu 100 mg/kg w oleju bazowym zawierającym 7% (V/V) FAME wykazują zdolność do solubilizacji ciekłych produktów utleniania paliwa i zapobiegają koagulacji nierozpuszczalnych w oleju napędowym osadów, co potwierdzono czystością wtryskiwaczy czopikowych.
 - 7) Wykonane badania opracowanego wielofunkcyjnego pakietu detergentowo-dyspergującego zawierającego modyfikowane bis- i trispoliizobutylenobursztynoimidy o nazwie Petropak® potwierdziły wysoką jakość detergentową pakietu, który spełnia aktualne i przyszłościowe wymagania producentów zaawansowanych technologicznie silników i zaawansowanych technologicznie olejów napędowych Premium o liczbie cetanowej równej 52 jednostki.
 - 8) Zastosowanie w oleju napędowym letnim (gatunek B) zawierającym 7% (V/V) FAME pakietu Petropak® w ilości 500 mg/kg i pakietu Energocet® w ilości 1200 mg/kg pozwoliło na uzyskanie oleju Premium Diesel o liczbie cetanowej równej około 60 jednostek, o odporności na utlenianie w teście Rancimat wynoszącej około 57 godzin, o wskaźniku zmniejszenia drożności rozpylaczy czopikowych równym 11% i o stracie mocy po badaniu w teście *dirt-up/clean-up* poniżej 1%.
 - 9) Uzyskane wyniki badań wielofunkcyjnych pakietów Petropak® i Energocet® dowiodły, że wchodzące w ich skład modyfikowane poliizobutylenobursztynoimidy wykazują pełną synergię z pozostałymi dodatkami pakietów. Petropak® i Energocet® spełniają wymagania w zakresie istotnych właściwości użytkowych oleju napędowego kategorii 4. opisane w najnowszym wydaniu Światowej Karty Paliw (WWF 2013).
 - 10) Zaawansowane technologicznie oleje napędowe Premium i Power Diesel, zawierające pakiety dodatków Petropak® i Energocet®, przeznaczone są dla silników o zapłonie samoczynnym spełniających normy emisji Euro 6/VI i charakteryzują się wysoką trwałością termodynamiczną i odpornością na ścinanie mechaniczne tworzonego w paliwie – dzięki zastosowaniu modyfikowanych poliizobutylenobursztynoimidów – stabilnego układu micelnego, wykazującego właściwości detergentowo-dyspergujące *keep clean* i *clean-up*, potwierdzonego badaniami silnikowymi według procedur CEC F-23-01 i CEC F-98-08.

Literatura

- [1] Zielona księga: Instrumenty rynkowe na potrzeby polityki w zakresie ochrony środowiska i w dziedzinach pokrewnych, KOM(2007)140, wersja ostateczna z dnia 28.03.2007 r.
- [2] European Automobile Manufacturers Association (ACEA): *The Automobile Industry Pocket Guide*. 2011.
- [3] Zielona księga: W kierunku nowej kultury mobilności w mieście, KOM(2007)551, wersja ostateczna z dnia 25.09.2007 r.
- [4] Opinia Europejskiego Komitetu Ekonomiczno-Społecznego w sprawie wniosku dotyczącego dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady w sprawie promowania ekologicznie czystych pojazdów w transporcie drogowym, COM(2005)634, wersja końcowa z dnia 17.05.2006 r.
- [5] White Paper: European transport policy for 2010: time to decide, COM(2001)370, final version 12.09.2001 r.
- [6] Komunikat Komisji dla Rady i Parlamentu Europejskiego: W sprawie przeglądu strategii zrównoważonego rozwoju. Platforma działania, COM(2005)658, wersja końcowa z dnia 13.12.2005 r.
- [7] Komunikat Komisji: Europa 2020. Strategia na rzecz inteligentnego i zrównoważonego rozwoju sprzyjającego włączeniu społecznemu, KOM(2010)2020, wersja ostateczna z dnia 03.03.2010 r.
- [8] Komunikat Komisji do Parlamentu Europejskiego, Europejskiego Komitetu Ekonomiczno-Społecznego i Komitetów Regionów: Plan działania prowadzący do przejścia na konkurencyjną gospodarkę niskoemisyjną do 2050 r., KOM(2011)112, wersja ostateczna z dnia 08.03.2011 r.
- [9] International Energy Agency: *World Energy Outlook 2005*.

-
- [10] International Energy Agency: *World Energy Outlook 2010*.
- [11] International Energy Agency: *World Energy Outlook 2011*.
- [12] Green Paper: Towards a European Strategy for the Security of Energy Supply, COM(2000)769, final version 29.11.2000 r.
- [13] Communication from the Commission to the Council and the European Parliament, Final report on the Green Paper: Towards a European Strategy for the Security of Energy Supply, COM(2000)321, final version 26.06.2002 r.
- [14] Biała księga: Plan utworzenia jednolitego europejskiego obszaru transportu – dążenie do osiągnięcia konkurencyjnego i zasobooszczędnego systemu transportu, KOM(2011)144, wersja ostateczna z dnia 28.03.2011 r.
- [15] Council Directive 91/441/EEC amending Directive 70/220/EEC on the laws of the Member States relating to measures to be taken against air pollution by emissions from motor vehicles.
- [16] M. Schuckert: *Strategies for the reduction of CO₂ – emissions from Commercial Vehicles – are alternative powertrains the solution?*. Eco-MOBILITY 2011, Vienna, 15–16.11.2011.
- [17] Dyrektywa Rady 1996/62/WE w sprawie oceny zarządzania jakością otaczającego powietrza z dnia 27.09.1996 r.
- [18] Dyrektywa Rady 1999/30/WE w sprawie wartości dopuszczalnych SO₂, NO_x, zanieczyszczeń pyłowych i ołowiu w powietrzu z dnia 22.04.1999 r.
- [19] Dyrektywa 2008/50/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 21 maja 2008 r. w sprawie jakości powietrza i czystego powietrza dla Europy.
- [20] Dyrektywa 1999/94/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 13 grudnia 1999 r. odnosząca się do dostępności dla konsumentów informacji o zużyciu paliwa i emisjach CO₂ w odniesieniu do obrotu nowymi samochodami osobowymi.
- [21] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2000/53/WE z dnia 18 września 2000 r. w sprawie pojazdów wycofanych z eksploatacji.
- [22] Dyrektywa Komisji 2003/73/WE z dnia 24 lipca 2003 r. zmieniająca załącznik III do dyrektywy 1999/94/WE Parlamentu Europejskiego i Rady.
- [23] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/33/WE z dnia 23 kwietnia 2009 r. w sprawie promowania ekologicznie czystych i energooszczędnych pojazdów transportu drogowego.
- [24] Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 443/2009 z dnia 23 kwietnia 2009 r. określające normy emisji dla nowych samochodów osobowych w ramach zintegrowanego podejścia Wspólnoty na rzecz zmniejszenia emisji CO₂ z lekkich pojazdów dostawczych.

- [25] Rozporządzenie Komisji (UE) nr 1014/2010 z dnia 10 listopada 2010 r. w sprawie monitorowania i sprawozdawczości danych dotyczących rejestracji nowych samochodów osobowych na mocy rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 443/2009.
- [26] Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) nr 510/2011 z dnia 11 maja 2011 r. określające normy emisji dla nowych lekkich samochodów dostawczych w ramach zintegrowanego podejścia Unii na rzecz zmniejszenia emisji CO₂ z lekkich pojazdów dostawczych.
- [27] Rozporządzenie wykonawcze Komisji (UE) nr 293/2012 z dnia 3 kwietnia 2012 r. w sprawie monitorowania i sprawozdawczości danych dotyczących rejestracji nowych lekkich samochodów dostawczych zgodnie z rozporządzeniem Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) nr 510/2011.
- [28] Rozporządzenie (WE) nr 715/2007 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 20 czerwca 2007 r. w sprawie homologacji typu pojazdów silnikowych w odniesieniu do emisji zanieczyszczeń pochodzących z lekkich pojazdów pasażerskich i użytkowych (Euro 5 i Euro 6) oraz w sprawie dostępu do informacji dotyczących naprawy i utrzymania pojazdów.
- [29] Rozporządzenie Komisji (WE) nr 692/2008 z dnia 18 lipca 2008 r. wykonujące i zmieniające rozporządzenie (WE) nr 715/2007 Parlamentu Europejskiego i Rady w sprawie homologacji typu pojazdów silnikowych w odniesieniu do emisji zanieczyszczeń pochodzących z lekkich pojazdów pasażerskich i użytkowych (Euro 5 i Euro 6) oraz w sprawie dostępu do informacji dotyczących naprawy i utrzymania pojazdów.
- [30] Rozporządzenie Komisji (UE) nr 566/2011 z dnia 8 czerwca 2011 r. zmieniające rozporządzenie (WE) nr 715/2007 Parlamentu Europejskiego i Rady oraz rozporządzenie Komisji (WE) nr 692/2008 w odniesieniu do informacji dotyczących naprawy i utrzymania pojazdów.
- [31] Dyrektywa Rady 91/441/EWG z dnia 26 czerwca 1991 r. zmieniająca dyrektywę 70/220/EWG w sprawie zbliżenia ustawodawstw państw członkowskich odnoszących się do działań, jakie mają być podjęte w celu ograniczenia zanieczyszczania powietrza przez emisje z pojazdów silnikowych.
- [32] Dyrektywa Rady 93/59/EWG z dnia 28 czerwca 1993 r. zmieniająca dyrektywę 70/220/EWG w sprawie zbliżenia ustawodawstw państw członkowskich odnoszących się do działań, jakie mają być podjęte w celu ograniczenia zanieczyszczania powietrza przez emisje z pojazdów silnikowych.

-
- [33] Dyrektywa 94/12/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 23 marca 1994 r. odnosząca się do środków, jakie mają być podjęte w celu ograniczenia zanieczyszczenia powietrza przez emisje z pojazdów silnikowych, i zmieniająca dyrektywę 70/220/EWG.
- [34] Dyrektywa 98/69/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 13 października 1998 r. odnosząca się do środków mających zapobiegać zanieczyszczeniu powietrza przez emisje z pojazdów silnikowych i zmieniająca dyrektywę Rady 70/220/EWG.
- [35] Dyrektywa Komisji 2002/80/WE z dnia 3 października 2002 r. dostosowująca do postępu technicznego dyrektywę Rady 70/220/EWG odnoszącą się do działań, jakie mają być podjęte w celu ograniczenia zanieczyszczenia powietrza przez emisje z pojazdów silnikowych.
- [36] Dyrektywa Rady 91/542/EWG z dnia 1 października 1991 r. zmieniająca dyrektywę 88/77/EWG w sprawie zbliżenia ustawodawstw państw członkowskich odnoszących się do działań, jakie mają być podjęte przeciwko emisji zanieczyszczeń gazowych z silników Diesla stosowanych w pojazdach.
- [37] Dyrektywa 1999/96/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 13 grudnia 1999 r. w sprawie zbliżenia ustawodawstw państw członkowskich odnoszących się do działań, jakie mają zostać podjęte przeciwko emisji zanieczyszczeń gazowych i pyłowych przez silniki wysokoprężne stosowane w pojazdach oraz emisji zanieczyszczeń gazowych z silników z wymuszonym zapłonem napędzanych gazem ziemnym lub gazem płynnym stosowanych w pojazdach, oraz zmieniająca dyrektywę Rady 88/77/EWG.
- [38] Dyrektywa Komisji 2001/27/WE z dnia 10 kwietnia 2001 r. dostosowująca do postępu technicznego dyrektywę Rady 88/77/EWG w sprawie zbliżenia ustawodawstw państw członkowskich odnoszących się do działań, jakie mają zostać podjęte przeciwko emisji zanieczyszczeń gazowych i pyłowych przez silniki wysokoprężne stosowane w pojazdach oraz emisji zanieczyszczeń gazowych z silników z wymuszonym zapłonem napędzanych gazem ziemnym lub gazem płynnym stosowanych w pojazdach.
- [39] Dyrektywa 2005/55/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 28 września 2005 r. w sprawie zbliżenia ustawodawstw państw członkowskich odnoszących się do działań, które należy podjąć przeciwko emisji zanieczyszczeń gazowych i cząstek stałych przez silniki wysokoprężne stosowane w pojazdach oraz emisji zanieczyszczeń gazowych z silników o zapłonie iskrowym zasilanych gazem ziemnym lub gazem płynnym stosowanych w pojazdach.

- [40] Dyrektywa Komisji 2005/78/WE z dnia 14 listopada 2005 r. w sprawie wykonania dyrektywy 2005/55/WE Parlamentu Europejskiego i Rady w sprawie zbliżenia ustawodawstw państw członkowskich odnoszących się do działań, jakie mają zostać podjęte w celu zapobiegania emisji zanieczyszczeń gazowych i pyłowych przez silniki wysokoprężne stosowane w pojazdach oraz emisji zanieczyszczeń gazowych z silników z wymuszonym zapłonem napędzanych gazem ziemnym lub gazem płynnym stosowanych w pojazdach, oraz zmieniająca załączniki I, II, III i IV do niej.
- [41] Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 595/2009 z dnia 18 czerwca 2009 r. dotyczące homologacji typu pojazdów silnikowych i silników w odniesieniu do emisji zanieczyszczeń pochodzących z pojazdów ciężarowych o dużej ładowności (Euro VI) oraz w sprawie dostępu do informacji dotyczących naprawy i obsługi technicznej pojazdów, zmieniające rozporządzenie (WE) nr 715/2007 i dyrektywę 2007/46/WE oraz uchylające dyrektywy 80/1269/EWG, 2005/55/WE i 2005/78/WE.
- [42] Dyrektywa 2007/46/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 5 września 2007 r. ustanawiająca ramy dla homologacji pojazdów silnikowych i ich przyczep oraz układów, części i oddzielnych zespołów technicznych przeznaczonych do tych pojazdów (dyrektywa ramowa).
- [43] Rozporządzenie Komisji (UE) nr 582/2011 z dnia 25 maja 2011 r. wykonujące i zmieniające rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 595/2009 w odniesieniu do emisji zanieczyszczeń pochodzących z pojazdów ciężarowych o dużej ładowności (Euro VI) oraz zmieniające załączniki I i III do dyrektywy 2007/46/WE Parlamentu Europejskiego i Rady.
- [44] Kasab J., Jackson N.: *Greenhouse Gas Reduction Potential Estimations for Light-Duty Vehicle Technologies in 2020–2025*. The International Council on Clean Transportation (ICCT) International Workshop, Brussels, 01.02.2012.
- [45] Miller L., Duffy P. et al.: *Caterpillar Light Truck Clean Diesel Program*. SAE Technical Paper 1999-01-2243, 1999.
- [46] Steen M., Baert R. et al.: *Technical and Economical Assessment of Diesel and Gas Engine Technology for Enhanced Environmentally Friendly Vehicles (EEV)*. SAE Technical Paper 2000-01-1175, 2000.
- [47] McDonald J.: *Progress in the Development of Tier 2 Light-Duty Diesel Vehicles*. SAE Technical Paper 2004-01-1791, 2004.
- [48] Pignon J.: *Diesel Engines: Design and Emissions, Review of a Course on Diesel Particulates and NO_x Emissions*. Platinum Metals Rev. 2005, vol. 49, s. 119–121.

-
- [49] Johnson T.: *Diesel Emission Control in Review*. SAE Technical Paper 2006-01-0030, 2006.
- [50] Johnson T.: *Diesel Emission Control in Review*. SAE Technical Paper 2007-01-0233, 2007.
- [51] Tatur M., Laermann M. et al.: *Development of an Emission Controls Concept for an IDI Heavy-Duty Diesel Engine Meeting 2007 Phase-In Emission Standards*. SAE Technical Paper 2007-01-0235, 2007.
- [52] Johnson T.: *Diesel Emission Control in Review*. SAE Technical Paper 2008-01-0069, 2008.
- [53] Johnson T.: *Diesel Engine Emissions and Their Control an Overview*. Platinum Metals Rev. 2008, vol. 52, no. 1, s. 23–37.
- [54] Johnson T.: *Diesel Emission Control in Review*. SAE Technical Paper 2009-01-0121, 2009.
- [55] Johnson T.: *Review of Diesel Emissions and Control*. SAE Technical Paper 2010-01-0301, 2010.
- [56] Johnson T.: *Review of CO₂ Emissions and Technologies in the Road Transportation Sector*. SAE Technical Paper 2010-01-1276, 2010.
- [57] Johnson T.: *Diesel Emissions in Review*. SAE Technical Paper 2011-01-0304, 2011.
- [58] Rose K.: *Advanced Combustion Engines and Fuels*. 4th JPEC/CONCAWE Information Exchange Meeting, 31.08.2011.
- [59] *Foresight Vehicle Technology Roadmap, Technology and Research Directions for Future Road Vehicles*. Version 1.0, Centre for Technology Management, Institute for Manufacturing, University of Cambridge, August 2002.
- [60] *Foresight Vehicle Technology Roadmap, Technology and Research Directions for Future Road Vehicles*. Version 2.0, Society of Motor Manufacturers and Traders Ltd. 2004.
- [61] European Automotive Research Partners Association (EARPA): *Future Road Vehicle Research R and D Technology Roadmap. A contribution to the identification of key technologies for a sustainable development of European road transport*. 2009.
- [62] *Next Generation Biofuels and Advanced Engines for Tomorrow's Transportation Needs*. A HITEC Workshop, 17–18 November 2009.
- [63] *Impact of the use of biofuels on oil refining and fuel specifications, Final Report European Commission*. Wood Mackenzie and Ricardo, October 2010.
- [64] Baczewski K., Kałdoński T.: *Paliwa do silników o zapłonie samoczynnym*. Warszawa, Wydawnictwa Komunikacji i Łączności, 2008.
- [65] Rychter R., Teodorczuk A.: *Teoria silników tłokowych*. Warszawa, Wydawnictwa Komunikacji i Łączności, 2006.

- [66] Patent GB24153: McKechnie J.: *Improvements in and relating to the Injection of Liquid Fuel in Internal Combustion Engines*. 1913.
- [67] Ricco M., Matthaeis S. *et al.*: *Simulation of the magnetic properties for common rail electro-injector*. Journal of Materials Processing Technology 2004, s. 155–156, 1611–1615.
- [68] Thumser R., Scheibe W.: *Review of 20 Years Research in Fatigue of High Pressure Loaded Components*. Material Testing 2011, vol. 53, pp. 82–90.
- [69] Kitchen T.: *Welcome to a technical overview of Common Rail Diesel Fuel Systems*. AK Training, Motor Industry Professional Training and Development. https://personel.omu.edu.tr/docs/ders_dokumanlari/894_52413_1913.pdf
- [70] Jankowski A., Sęczyk J., Zbierski K.: *Badania strugi paliwa rozpylanej przez układ wtryskowy common rail*. Journal of KONES Internal Combustion Engines 2000, vol. 7, no. 1–2, s. 228–236.
- [71] Vekoeven D., Vanhemelryck J. *et al.*: *Macroscopic and ignition characteristics of high-pressure sprays of single-component fuels*. SAE Technical Paper 981069, 1998.
- [72] Lai M. C., Wang T. C. *et al.*: *Microscopic characterization of diesel sprays at VCO nozzle exit*. SAE Technical Paper 982542, 1998.
- [73] Merker G. P., Schwarz Ch. *et al.*: *Simulating Combustion, Simulation of combustion and pollutant formation for engine-development*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2006.
- [74] Idzior M., Lijewski P.: *Możliwości określenia jakości rozpylenia paliwa przez wtryskiwacze silników ZS metodą badania parametrów strugi rozpylonego paliwa*. Journal of KONES Internal Combustion Engines 2002, no. 3–4, s. 104–112.
- [75] Idzior M., Karpiuk W. *et al.*: *Analiza wpływu temperatury biopaliw na makro- i mikrostrukturę rozpylanych strug*. Postępy Nauki i Techniki 2012, nr 15, s. 54–64.
- [76] Ambrozik A., Kruczyński S., Jakóbiec J., Orliński S.: *Wpływ zasilania silnika spalinyowego o zapłonie samoczynnym paliwem mineralnym i roślinnym na proces wtrysku oraz rozpad strugi paliwa*. Journal of KONES Powertrain and Transport 2006, vol. 13, no. 3, s. 21–28.
- [77] Pszczółkowski J.: *Tworzenie i spalanie mieszaniny paliwa i powietrza podczas rozruchu silnika o zapłonie samoczynnym*. Journal of KONES Internal Combustion Engines 2002, no. 1–2, s. 225–232.
- [78] Lotko W., Górski K.: *Zasilanie silnika wysokoprężnego mieszaninami ON i EETB*. Warszawa, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, 2011.
- [79] Jankowski A., Sandel A. *et al.*: *Badania widma rozpylenia paliwa w systemie Common Rail do silników z zapłonem samoczynnym*. Journal of KONES Internal Combustion Engines 2002, no. 1–2, s. 311–322.

-
- [80] Stone R.: *Introduction to internal Combustion Engines*. Warrendale, SAE International, 1999.
- [81] Heywood J. B.: *Internal Combustion Engine Fundamentals*. New York, McGraw-Hill, 1988.
- [82] Hiroyasu H., Arai M.: *Structures of Fuel Sprays in Diesel Engines*. SAE Technical Paper 900475, 1990.
- [83] Arcoumanis C., Schindler K. P.: *Mixture Formation and Combustion in the DI Diesel Engine*. SAE Technical Paper 972681, 1997.
- [84] Lakshminarayanan P. A., Aghaw Y. V.: *Modeling Diesel Combustion*. Springer Dordrecht Heidelberg London New York 2010.
- [85] Baumgarten C.: *Mixture Formation in Internal Combustion Engines*. Springer Berlin Heidelberg 2006.
- [86] Kuszewski H., Lejda K.: *Wybrane metody ograniczenia toksyczności spalin silnika ZS w aspekcie limitów emisyjnych*. Journal of KONES Powertrain and Transport 2006, vol. 13, no. 1, s. 279–287.
- [87] Kamimoto T., Bae M. H.: *High combustion temperature for the reduction of particulate in Diesel engine*. SAE Technical Paper 880423, 1988.
- [88] Dec J. E.: *Advanced compression – ignition engines – understanding the in-cylinder process*. Proceedings of the Combustion Institute 2009, no. 32, s. 2727–2742.
- [89] Kitamura T., Itoetal T.: *Mechanism of smokeless diesel combustion with oxygenated fuels based on the dependence of the equivalence ratio and temperature on soot particle formation*. International Journal of Engine Research 2002, no. 3, s. 223–248.
- [90] Flynn P. F., Durrent R. et al.: *Diesel Combustion: An Integrated View Combining Laser Diagnostics, Chemical Kinetics, And Empirical Validation*. SAE Technical Paper 1999-01-0509, 1999.
- [91] Dec J. E.: *Soot distribution a DI diesel engine using 2-D imaging of laser induced incandescence, elastic scattering and flame luminosity*. SAE Technical Paper 920115, 1992.
- [92] Espey C., Dec J. E.: *Diesel engine combustion studies in a newly designed optical – access engine using high-speed visualization and 2-D laser imaging*. SAE Technical Paper 930971, 1993.
- [93] Dec J. E., Canaan R. E.: *PLIF imaging of NO formation in a DI diesel engine*. SAE Technical Paper 980147, 1998.
- [94] Dec J. E., Espey C.: *Chemiluminescence imaging of autoignition in a DI diesel engine*. SAE Technical Paper 982685, 1998.

- [95] Dec J. E., Kelly-Zion P. L.: *The effects of injection timing and diluent addition on late-combustion soot burnout in a DI diesel engine based on simultaneous 2-D imaging of OH and soot*. SAE Technical Paper 2000-01-0238, 2000.
- [96] Tree D. R., Svensson K. I.: *Soot processes in compression ignition engines*. Progress in Energy and Combustion Science 2007, vol. 33, s. 272–309.
- [97] Kennedy I. M.: *Models of soot formation and oxidation*. Progress in Energy and Combustion Science 1997, vol. 23, s. 95–132.
- [98] Siebers D. L., Higgins B.: *Flame lift-off on direct injection diesel sprays under quiescent conditions*. SAE Technical Paper 2001-01-0530, 2001.
- [99] Czerwiński J., Zimmerli Y. *et al.*: *Injection, combustion and (nano)particle emissions of a modern HD-diesel engine with GTL, RME and ROR*. SAE Technical Paper 2007-01-2015, 2007.
- [100] Person H., Andersson O. *et al.*: *Fuel effects on Flame Lift-Off under diesel conditions*. Combustion and Flame 2011, vol. 158, s. 91–97.
- [101] Donkerbroek A. J., Boot M. D. *et al.*: *Flame lift-off length and soot production of oxygenated fuels in relation with ignition delay in DI heavy-duty diesel engine*. Combustion and Flame 2011, vol. 158, s. 525–538.
- [102] Wang X., Huang Z. *et al.*: *An experimental investigation on spray, ignition and combustion characteristics of biodiesel*. Proceedings of the Combustion Institute 2011, vol. 33, s. 2071–2077.
- [103] Merker G. M., Schwarz Ch. *et al.*: *Combustion Engines Development: Mixture Formation, Combustion, Emissions and Simulation*. Springer 2012.
- [104] Stanik W., Jakóbiec J., Wądrzyk M.: *Design factors affecting the formation of the air-fuel mixture and the process of combustion in compression ignition engines*. Combustion Engines 2013, no. 3 (154), s. 40–50.
- [105] Ra Y., McFarlane J. *et al.*: *Effects of Fuel Physical Properties on Diesel Engine Combustion using Diesel and Bio-diesel Fuels*. SAE Paper 2008-01-1379, 2008.
- [106] Gallant T., Franz J. *et al.*: *Fuels for Advanced Combustion Engines Research Diesel Fuel: Analysis of Physical and Chemical Properties*. SAE Technical Paper 2009-01-2769, 2009.
- [107] Som S., Aggarwal S. K.: *Assessment of Atomization Models for Diesel Engine Simulations*. Atomization and Sprays 2009, vol. 19, s. 885–903.
- [108] Challen B., Baranescu R.: *Diesel engine reference book*. Oxford, Butterworth-Heinemann, 1999.

-
- [109] Mazur-Badura X., Krasodomski M.: *Charakterystyka składu strukturalno-grupowego olejów napędowych i średnich frakcji naftowych z zastosowaniem GC/MS*. Nafta-Gaz, lipiec 2012, s. 438–445.
- [110] Farrell J., Cernansky N. *et al.*: *Development of an Experimental Database and Kinetic Models for Surrogate Diesel Fuels*. SAE Technical Paper 2007-01-0201, 2007.
- [111] Leffler W.: *Petroleum Refining in Nontechnical Language*. PennWell Corp. 2000.
- [112] Speight J. G.: *Environmental Analysis and Technology for the Refining Industry*. Wiley-Interscience 2005.
- [113] Worldwide Fuel Charter. Fifth Edition, September 2013.
- [114] Kuronen M., Mikkonen S. *et al.*: *Hydrotreated Vegetable Oil as Fuel for Heavy Duty Diesel Engines*. SAE Technical Paper 2007-01-4031, 2007.
- [115] Soo-Young N.: *Application of hydrotreated vegetable oil from triglyceride based biomass to CI engines – A review*. Fuel 2014, vol. 115, s. 88–96.
- [116] Kim D., Kim S. *et al.*: *Engine performance and emission characteristics of hydrotreated vegetable oil in light duty diesel engines*. Fuel 2014, vol. 125, s. 36–43.
- [117] prEN 15940 Automotive fuels – Paraffinic diesel from synthesis or hydrotreatment – Requirements and test methods. September 2014.
- [118] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/30/WE z dnia 23.04.2009 r.
- [119] Dyrektywa 2003/17/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 03.03.2003 r.
- [120] Pundir B., Singal S. *et al.*: *Diesel Fuel Quality: Engine Performance and Emissions*. SAE Technical Paper 942020, 1994.
- [121] Watkinson A. P., Wilson D. I.: *Chemical reaction fouling: A review*. Experimental Thermal and Fluid Science 1997, vol. 14, issue 4, s. 315–469.
- [122] Stehouwer D., Fang H. *et al.*: *Interaction Between Fuel Additive and Oil Contaminant: (I) Field Experiences*. SAE Technical Paper 2003-01-3139, 2003.
- [123] Fang H., Stehouwer D. *et al.*: *Interaction Between Fuel Additive and Oil Contaminant: (II) Its Impact on Fuel Stability and Filter Plugging Mechanism*. SAE Technical Paper 2003-01-3140, 2003.
- [124] Mikkonen S., Tenhunen E.: *Deposits in Diesel Fuel-Injection Pumps Caused by Incompatibility of Fuel and Oil Additives*. SAE Technical Paper 872119, 1987.
- [125] Caprotti R.: *Harm Free Use of Diesel Additives*. SAE Technical Paper 982569, 1998.
- [126] Ullmann J., Geduldig M. *et al.*: *Investigation into the Formation and Prevention of Internal Diesel Injector Deposits*. SAE Technical Paper 2008-01-0926, 2008.
- [127] Caprotti R., Bhatti N. *et al.*: *Deposit Control in Modern Diesel Fuel Injection Systems*. SAE Technical Paper 2010-01-2250, 2010.

- [128] Stumpp G., Ricco M.: *Common Rail – An Attractive Fuel Injection System for Passenger Car DI Diesel Engines*. SAE Technical Paper 960870, 1996.
- [129] Caprotti R., Breakspear A.: *Injector Deposit Test For Modern Diesel Engines*. 5th International Colloquium Fuels, Technische Akademie Esslingen (TAE), Esslingen, 12–13 January 2005.
- [130] Caprotti R., Breakspear A. *et al.*: *Detergency Requirements of Future Diesel Injection Systems*. SAE Technical Paper 2005-01-3901, 2005.
- [131] Leedham A., Caprotti R. *et al.*: *Impact of Fuel Additives on Diesel Injector Deposits*. SAE Technical Paper 2004-01-2935, 2004.
- [132] Caprotti R., Breakspear A. *et al.*: *Diesel Injector Deposits Potential in Future Fueling Systems*. SAE Technical Paper 2006-01-3359, 2006.
- [133] Winterbone D., Clough E. *et al.*: *The Effect of DI Nozzle Fouling on Fuel Spray Characteristics*. SAE Technical Paper 922232, 1992.
- [134] Birgel A., Ladommatos N. *et al.*: *Deposit Formation in the Holes of Diesel Injector Nozzles: A Critical Review*. SAE Technical Paper 2008-01-2383, 2008.
- [135] Pehan S., Jerman M. *et al.*: *Biodiesel influence on tribology characteristics of a diesel engine*. Fuel 2009, vol. 88, issue 6, s. 961–1152.
- [136] Tang J., Pischinger S. *et al.*: *Influence on the Formation of Deposits on Injection Nozzles in Direct – Injection Diesel Engine*. MTZ worldwide, vol. 69, issue 9, pp. 64–69, 2008.
- [137] Caprotti R., Breakspear A. *et al.*: *Beyond 2008: The Challenges for Diesel Detergency*. 6th International Colloquium Fuels, Technische Akademie Esslingen (TAE), Esslingen, 2007.
- [138] Birgel A., Ladommatos N. *et al.*: *Investigations on Deposit Formation in the Holes of Diesel Injector Nozzles*. SAE Technical Paper 2011-01-1924, 2012.
- [139] Lepperhoff G., Houben M.: *Mechanisms of Deposit Formation in Internal Combustion Engines and Heat Exchangers*. SAE Technical Paper 931032, 1993.
- [140] Argueyrolles B., Dehoux S. *et al.*: *Influence of injector nozzle design and cavitation on coking phenomenon*. SAE Technical Paper 2007-01-1896, 2007.
- [141] Payri F., Bermúdez V. *et al.*: *The influence of cavitation on the internal flow and the spray characteristics in diesel injection nozzles*. Fuel 2004, vol. 83, issues 4–5, s. 419–431.
- [142] Caprotti R., Fowler W. *et al.*: *Diesel Additive Technology Effects on Injector Hole Erosion/Corrosion, Injector Fouling and Particulate Traps*. SAE Technical Paper 932739, 1993.

-
- [143] Tang J., Pischinger S. *et al.*: *Coking Phenomena in Nozzle Orifices of DI-Diesel Engines*. SAE Technical Paper 2009-01-0837, 2009.
- [144] Ikemoto M., Omae K. *et al.*: *Injection Nozzle Coking Mechanism in Common-Rail Diesel Engine*. SAE Technical Paper 2011-01-1818, 2012.
- [145] d'Ambrosio S., Ferrari A.: *Diesel Injector Coking: Optical-Chemical Analysis of Deposits and Influence on Injected Flow-Rate, Fuel Spray and Engine Performance*. Journal of Engineering for Gas Turbines and Power 2012, vol. 134, no. 6.
- [146] Barker J., Snape C. *et al.*: *A Novel Technique for Investigating the Characteristics and History of Deposits Formed Within High Pressure Fuel Injection Equipment*. SAE Technical Paper 2012-01-1685, 2012.
- [147] Stehouwer D., Fang H. *et al.*: *Interaction Between Fuel Additive and Oil Contaminant: (I) Field Experiences*. SAE Technical Paper 2003-01-3139, 2003.
- [148] Humke A., Barsic N.: *Performance and Emissions Characteristics of a Naturally Aspirated Diesel Engine with Vegetable Oil Fuels (Part 2)*. SAE Technical Paper 810955, 1981.
- [149] Batts B. D., Zuhdan Fathoni A.: *A literature review on fuel stability studies with particular emphasis on diesel oil*. Energy and Fuels 1991, no. 5 (1), s. 2–21.
- [150] Arfelli W., Power A. *et al.*: *The Storage Stability of Automotive Distillate Fuel*. SAE Technical Paper 871269, 1987.
- [151] Martin B., Bocard C. *et al.*: *Long-Term Storage Stability of Diesel Fuels – Effect of Aging on Injector Fouling-Stabilization by Additives or Hydrotreating*. SAE Technical Paper 902174, 1990.
- [152] Lacey P., Gail S. *et al.*: *Internal Fuel Injector Deposits*. SAE Technical Paper 2011-01-1925, 2012.
- [153] Schwab S., Bennett J. *et al.*: *Internal Injector Deposits in High-Pressure Common Rail Diesel Engines*. SAE Technical Paper 2010-01-2242, 2010.
- [154] Quigly R., Barbour R. *et al.*: *A Study of the Internal Diesel Injector Deposit Phenomenon*. 8th International Colloquium Fuels, Technische Akademie Esslingen (TAE), Esslingen, 2011.
- [155] Lacey P., Gail S. *et al.*: *Fuel Quality and Diesel Injector Deposits*. SAE Technical Paper 2012-01-1693, 2012.
- [156] Trobaugh C., Burbrink C. *et al.*: *Internal Diesel Injector Deposits: Theory and Investigations into Organic and Inorganic Based Deposits*. SAE Technical Paper 2013-01-2670, 2013.

- [157] Cardenas Almena M. *et al.*: *Internal Diesel Injector Deposits: Sodium Carboxylates of C12 Succinic Acids and C16 and C18 Fatty Acids*. SAE Technical Paper 2012-01-1689, 2012.
- [158] Kruglyakov P. M.: *Hydrophile-Lipophile Balance of Surfactants and Solid Particles Physicochemical aspects and applications*. Elsevier Science 2000.
- [159] Tanaka A., Yamada K. *et al.*: *Inner Diesel Injector Deposit Formation Mechanism*. SAE Technical Paper 2013-01-2661, 2013.
- [160] Coordinating Research Council (CRC): *Internal Diesel Injector Deposits*. Report no. 665, October 2013.
- [161] Ullmann J., Geduldig M. *et al.*: *Investigation into the Formation and Prevention of Internal Diesel Injector Deposits*. SAE Technical Paper 2008-01-0926, 2008.
- [162] Ullmann J., Geduldig M.: *Effects of Fuel Impurities and Additive Interactions on the Formation of Internal Diesel Injector Deposits*. 7th International Colloquium Fuels, Technische Akademie Esslingen (TAE), Esslingen, 2009.
- [163] Katritzky A. R.: *Ring Opening Reactions of Succinimides*. *Heterocycles* 1998, vol. 48, no. 12, s. 2677–2691.
- [164] DiCarlo J., Bunting B.: *A New Pintle Injector for IDI Diesel Engine Applications*. SAE Technical Paper 841228, 1984.
- [165] Montagne X., Herrier, D. *et al.*: *Fouling of Automotive Diesel Injectors–Test Procedure, Influence of Composition of Diesel Oil and Additives*. SAE Technical Paper 872118, 1987.
- [166] Herbstman S., Virk K.: *Effect of Diesel Fuel Composition and Additives on the Build-up of Injector Deposits*. SAE Technical Paper 892119, 1989.
- [167] Olsen R., Ingham M. *et al.*: *A Fuel Additive Concentrate for Removal of Injector Deposits in Light-Duty Diesels*. SAE Technical Paper 841349, 1984.
- [168] Patent US 2666044 Alkyl acrylate/n-hydrocarbon-substituted acrylamide/unsaturated tertiary amino compound copolymers, 12.01.1954.
- [169] Patent US 2737496 Lubricating oil compositions containing polymeric additives, 06.03.1956.
- [170] Biswell C., Catlin W. *et al.*: *New Polymeric Dispersants for Hydrocarbon Systems*. *Industrial and Engineering Chemistry* 1955, vol. 47, no. 8, s. 1598–1601.
- [171] Agius P., Mulvey D.: *The Mechanism of Sludge Suspension in Engine Oil*. *Journal of Institute of Petroleum* 1958, vol. 44, no. 416, s. 229–242.
- [172] Patent US 3018247 Lubricating Oil Compositions Containing Metal Dithiophosphate-N-Dialkylaminoalkyl Alkenyl Succinimide Blends, 23.01.1962.

-
- [173] Patent US 3018250 Lubricating Oil Compositions Containing N-Dialkylaminoalkyl Alkenyl Succinimides, 23.01.1962.
- [174] Patent US 3018291 N-Dialkylaminoalkyl Alkenyl Succinimides, 23.01.1962.
- [175] Patent US 3223495 Motor Fuel Composition, 14.12.1965.
- [176] Patent US 330792 Gasoline Additives For Enhancing Engine Cleanliness, 07.03.1967.
- [177] Patent US 3413104 Imides Of Olefin-Maleic Anhydride Copolymers As Diesel Fuel Additives, 26.11.1968.
- [178] Patent US 3471458 Polyimides Of Olefin-Maleic Anhydride Copolymers As Diesel Fuel Additives, 07.10.1969.
- [179] Patent US 4460381 Process For Stabilizing Fuels And Stabilized Fuel Produced Thereby, 17.07.1984.
- [180] Patent US 4482356 Diesel Fuel Containing Alkenyl Succinimide, 13.11.1984.
- [181] Patent US 4482357 Diesel Fuel Compositions, 13.11.1984.
- [182] Bentley J., Schellhase H.: *Fuel Stability and Storage Life of Middle Distillate Fuels*. SAE Technical Paper 831205, 1983.
- [183] Patent US 4533361 Middle Distillate Containing Storage Stability Additive, 06.08.1985.
- [184] Patent US 4919683 Stable Middle Distillate Fuel-Oil Composition, 24.04.1990.
- [185] Patent US 4919684 Stable Middle Distillate Fuel-Oil Composition, 24.04.1990.
- [186] Patent US 4919685 Stable Middle Distillate Fuel-Oil Composition, 24.04.1990.
- [187] Patent US 5000759 Stable Middle Distillate Fuel-Oil Composition, 19.03.1991.
- [188] Patent US 5039307 Diesel Fuel Detergent Additive, 13.08.1991.
- [189] Patent US 5122161 Diesel Fuel Comprising A Glycolated Mannich Coupled Bis-Succinimide Detergent, 16.06.1992.
- [190] Patent US 5435812 Modified Succinimides As Dispersants And Detergents And Lubricant And Fuel Compositions Containing Same, 25.07.1995.
- [191] Patent US 5486301 Modified Succinimides As Dispersants And Detergents And Lubricant And Fuel Compositions Containing Same, 23.01.1986.
- [192] Patent US 7361629 Additives For Lubricants And Fuels, 22.04.2008.
- [193] Patent US 7863228 Additives For Lubricants And Fuels, 04.01.2011.
- [194] Reid J., Barker J.: *Understanding Polyisobutylene Succinimides (PIBSI) and Internal Diesel Injector Deposits*. SAE Technical Paper 2013-01-2682, 2013.
- [195] Ladommatos N., Parsi M. *et al.*: *The effect of fuel cetane improver on diesel pollutant emissions*. Fuel 1996, vol. 75, s. 8–14.

- [196] Yuanwang D., Meilin Z. *et al.*: *An analysis for effect of cetane number on exhaust emissions from engine with the neural network*. Fuel 2002, vol. 81, s. 1963–1970.
- [197] Owen K., Coley T., Weaver C. S.: *Automotive Fuels Reference Book*. 2nd edition, Society of Automotive Engineers 1990.
- [198] Yu T., Uyehara O. *et al.*: *Physical and Chemical Ignition Delay in an Operating Diesel Engine Using the Hot-Motored Technique*. SAE Technical Paper 560061, 1956.
- [199] Chiang C., Myers P. *et al.*: *Physical and chemical ignition delay in an operating diesel engine using the hot-motored technique – part II*. SAE Technical Paper 600057, 1960.
- [200] Zabłocki M.: *Wtrysk i spalanie paliwa w silnikach wysokoprężnych*. Warszawa, Wydawnictwa Komunikacji i Łączności, 1976.
- [201] Ohta Y., Furutani M.: *Identification of cool and blue flames in compression ignition*. Polish Academy of Sciences, Archivum Combustionis 1991, vol. 11, no. 1–2, s. 43–52.
- [202] Sahetchian K., Champoussin J. C., Brun M. *et al.*: *Experimental study and modeling of dodecane ignition in a Diesel engine*. Combustion and Flame 1995, vol. 103, s. 207–220.
- [203] Blin-Simiand N., Jorand F. *et al.*: *Ketohydroperoxides and ignition delay in internal combustion engines*. Combustion and Flame 1998, vol. 112, s. 278–282.
- [204] Faravelli T., Gaffuri P. *et al.*: *Detailed thermokinetic modelling of alkane autoignition as a tool for the optimization of performance of internal combustion engines*. Fuel 1998, vol. 77, s. 147–155.
- [205] Blin-Simiand N., Jorand F. *et al.*: *Hydroperoxides with zero, one, two or more carbonyl groups formed during the oxidation of n-dodecane*. Combustion and Flame 2001, vol. 126, s. 1524–1532.
- [206] Caton A., Hamilton J. *et al.*: *Understanding ignition delay effects with pure component fuels in a single-cylinder diesel engine*. Journal Engineering for Gas Turbines and Power 2011, vol. 133 (3).
- [207] Kuwahara K., Hiramura Y. *et al.*: *Chemical Kinetics Study on Effect of Pressure and Fuel, O₂ and N₂ Molar Concentrations on Hydrocarbon Ignition Process*. SAE Technical Paper 2012-01-1113, 2012.
- [208] Ghosh P.: *Predicting the Effect of Cetane Improvers on Diesel Fuels*. Energy and Fuels 2008, vol. 22, s. 1073–1079.
- [209] Pritchard H. O.: *Thermal decomposition of iso-octyl nitrate*. Combustion and Flame 1989, vol. 75, no. 3–4, s. 415–416.
- [210] Henein N., Elias N.: *A Modified Cetane Scale for Low Ignition Quality Fuels*. SAE Technical Paper 780640, 1978.

-
- [211] Ryan T.: *Correlation of Physical and Chemical Ignition Delay to Cetane Number*. SAE Technical Paper 852103, 1985.
- [212] Siebers D.: *Ignition Delay Characteristics of Alternative Diesel Fuels: Implications on Cetane Number*. SAE Technical Paper 852102, 1985.
- [213] Blanquart G., Pepiot-Desjardins P. et al.: *Chemical mechanism for high temperature combustion of engine relevant fuels with emphasis on soot precursors*. Combustion and Flame 2009, vol. 156, no. 3, s. 588–607.
- [214] Musculus M., Miles P. et al.: *Conceptual models for partially premixed low-temperature diesel combustion*. Progress in Energy and Combustion Science 2003, vol. 39, no. 2–3, s. 246–283.
- [215] Patent PL 173046 Sposób wytwarzania dodatku podwyższającego liczbę cetanową w olejach napędowych.
- [216] McCormick R., Ratcliff M. et al.: *Several factors affecting the stability of biodiesel in standard accelerated tests*. Fuel Processing Technology 2007, vol. 88, s. 651–657.
- [217] Pedley J., Hiley W. et al.: *Storage stability of petroleum-derived diesel fuel: 3. Identification of compounds involved in sediment formation*. Fuel 1988, vol. 67, s. 1124–1130.
- [218] Pedley J., Hiley W. et al.: *Storage stability of petroleum-derived diesel fuel: 4. Synthesis of sediment precursor compounds and simulation of sediment formation using model systems*. Fuel 1989, vol. 68, pp. 27–31.
- [219] Appeldoorn J., Dukek, W.: *Lubricity of Jet Fuels*. SAE Technical Paper 660712, 1966.
- [220] Spikes H., Wei D.: *Fuel Lubricity – Fundamentals and Review*. 1st International Colloquium Fuels, Technische Akademie Esslingen (TAE), Esslingen, 1997.
- [221] Matzke M., Litzow U. et al.: *Diesel Lubricity Requirements of Future Fuel Injection Equipment*. SAE Technical Paper 2009-01-0848, 2009.
- [222] Delphi, Bosch, Continental, Denso, Stanadyne: *Fuel Requirements for Diesel Fuel Injection Systems Diesel Fuel Injection Equipment Manufacturers Common Position Statement*. 2012.
- [223] Meyer K., Livingston T.: *Diesel Fuel Lubricity Requirements for Light Duty Fuel Injection Equipment*. CARB Fuels Workshop Sacramento, CA, 20.02.2003.
- [224] Zgłoszenie patentowe P 398968 Modyfikator smarności paliw.
- [225] Matyjaszewski K.: *Cationic Polymerizations: Mechanisms, Synthesis & Applications*. Merceł Dekker 1996.
- [226] Mach H.: *Highly reactive polyisobutene as a component of a new generation of lubricant and fuel additives*. Lubrication Science 1999, vol. 11, pp. 175–185.
- [227] Patent US 5286823 Preparation of highly reactive polyisobutenes, 15.02.1994.
- [228] Patent US 5408018 Preparation of highly reactive polyisobutenes, 18.04.1995.

- [229] Patent US 5910550 Preparation of medium molecular weight, highly reactive polyisobutene, 08.06.1999.
- [230] Patent US 6518373 Method for producing highly reactive polyisobutenes, 11.02.2003.
- [231] Patent US 6562913 Process for producing high vinylidene polyisobutylene, 13.05.2003.
- [232] Balzano F, Pucci A. *et al.*: *Alder-ene addition of maleic anhydride to polyisobutene: nuclear magnetic resonance evidence for an unconventional mechanism*. Polymer International 2012, vol. 61, no. 8, pp. 1256–1262.
- [233] Patent US 6165235 Low chlorine content compositions for use in lubricants and fuels, 26.12.2000.
- [234] Patent US 4235786 Process for producing oil soluble derivatives of unsaturated C4-C10 dicarboxylic acid materials, 25.11.1980.
- [235] Patent US 5319030 One-step process for the preparation of alkenyl succinic anhydride, 07.07.1994.
- [236] Patent US 5420207 Preparation of polyisobutylsuccinic anhydrides, 30.05.1995.
- [237] Patent US 5625004 Two-step Thermal Process For The Preparation of Alkenyl Succinic Anhydride, 29.04.1997.
- [238] Patent US 5739355 Process For Production of Polyisobutenylsuccinic Anhydrides Without Formation Of Resins, 14.04.1998.
- [239] Patent US 5777025 Process For Preparing Polyalkenyl Substituted C4 To C10 Dicarboxylic Acid Producing Materials, 07.07.1998.
- [240] Patent US 6617396 Process For Making Polyalkylene/Maleic Anhydride Copolymer, 09.09.2003.
- [241] Patent US 6933351 Process For Forming Polyalkenyl Acylating Agents, 23.08.2005.
- [242] Patent US 7339007 Low Sediment Process For Thermally Reacting Highly Reactive Polymers And Enophiles, 04.03.2008.
- [243] Patent US 7763681 Process For The Preparation Of Polyalkenyl Acylating Agents, 27.07.2010.
- [244] Patent US 3912764 Preparation Of Alkenyl Succinic Anhydrides, 14.10.1975.
- [245] Patent US 3927041 Process Of Making Alkenyl Succinic Anhydride, 16.12.1975.
- [246] Patent US 3960900 Polybutenylsuccinic Anhydride Production, 01.06.1976.
- [247] Patent US 5885944 Low Chlorine Polyalkylene Substituted Carboxylic Acylating Agent Compositions And Compounds Derived Therefrom, 23.03.1999.
- [248] Patent US 6077909 Low Chlorine Content Compositions For Use In Lubricants And Fuels, 20.06.2000.

-
- [249] Pucci A., Barsocchi Ch. *et al.*: *Alder ene functionalization of polyisobutene oligomer and styrene-butadiene-styrene triblock copolymer*. *Polymer* 2005, vol. 46, no. 5, pp. 1497–1505.
- [250] Patent US 4952328 Lubricating Oil Compositions, 28.08.1990.
- [251] Patent US 7256242 Esterified Copolymers Of Polyalkenes/Unsaturated Acidic Reagents Useful As Lubricant And Fuel Additives, 14.08.2007.
- [252] Patent PL 147691 Sposób wytwarzania bisbursztynimidów, 31.10.1989.
- [253] Patent PL 148245 Sposób wytwarzania monoalkenylobursztynimidów, 31.10.1989.
- [254] Patent PL 215447 Sposób wytwarzania modyfikowanych alkenylobursztynimidoamidów, 31.12.2013.
- [255] Patent PL 218478 Sposób wytwarzania alkenylobursztynimidoamidów, 31.12.2014.
- [256] Moroi Y.: *Micelles Theoretical and Applied Aspects*. Plenum Press 1992.
- [257] Velaers A., de Goede S.: *The Properties and Injector Nozzle Fouling Performance of Neat GTL and GTL/EN590 Diesel Blends in Various Diesel Engines*. SAE Technical Paper 2012-01-1692, 2012.
- [258] Sorensen G., Dennis V. *et al.*: *Microbial growth studies in biodiesel blends*. *Bioresource Technology* 2011, vol. 103, pp. 5259–5264.
- [259] Patent PL 217137 Uniwersalny pakiet do bioestrów, 30.06.2014.
- [260] Patent PL 218043 Wielofunkcyjny pakiet dodatków biobójczo-stabilizujących, 30.09.2014.
