

Martynika Pałuchowska, Zbigniew Stępień
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

Oceny paliw etanolowych w testach silnikowych i eksploatacyjnych

W artykule przedstawiono problem tworzenia szkodliwych osadów w silnikach z zapłonem iskrowym. Opisano wpływ osadów na właściwości użytkowo-eksploatacyjne silników oraz metody ich badań. Scharakteryzowano osady tworzone na różnych elementach roboczych silnika oraz układu wtrysku paliwa. Szczególną uwagę zwrócono na badania właściwości eksploatacyjnych paliw etanolowych. Wyjaśniono przyczyny możliwych niekompatybilności dodatków detergentowych stosowanych do standardowych benzyn silnikowych z etanolem. Przytoczono dostępne w literaturze przykłady badań paliw etanolowych w zakresie udziału etanolu do 100% (V/V). Wyniki tych badań wykazały pozytywny wpływ etanolu w benzynie silnikowej na ograniczanie skłonności do tworzenia osadów, zwłaszcza w przypadku użycia odpowiednio uszlachetnionego paliwa. W podsumowaniu wskazano dostępne środki techniczne, jakie mogą być zastosowane podczas przeciwdziałania tworzeniu się szkodliwych osadów w silniku.

Słowa kluczowe: benzyna, paliwo etanolowe, osady w silniku, dodatki do paliw.

Evaluation of ethanol fuels in engine and field tests

The article presents problem of harmful deposits formation in spark ignition engines. Deposits impact on engine operating properties and methods of their tests has been described. The article also describes deposits build up on different engine elements and the fuel injection system. Particular attention was paid to testing the operating properties of ethanol blend fuels. The sources of possible incompatibilities of detergent additives used in standard petrol with ethanol have been explained. The cited examples of the available scientific literature, of studies of ethanol fuel in the share of ethanol to 100% by volume were presented. The results of these studies showed a positive effect of ethanol content in petrol, on reducing the tendency to form deposits, especially in the case of application of the appropriate fuel treatment. In conclusion, the technical means available, which can be used during the counteracting of the formation of harmful deposits in the engine have been indicated.

Key words: petrol, ethanol fuel, engine deposits, fuel additives.

Wstęp

Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/28/WE z dnia 23 kwietnia 2009 r. w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych [37] jako jedną z dróg do ograniczania emisji gazów cieplarnianych wskazuje wzrost udziału biokomponentów w paliwach. W przypadku paliw do silników o zapłonie iskrowym (ZI) dotyczy to E20/E25, czyli paliwa o średnim udziale etanolu. W ramach programu Horizon 2020 [13], finansowanego przez Komisję Europejską, realizowane są badania tego paliwa obejmują-

ce jego ocenę techniczną. Badania te wspierają europejskie działania normalizacyjne zmierzające w konsekwencji do wyboru parametrów i ich limitów w opracowywanej specyfikacji jakościowej. Ewentualne wprowadzenie paliwa E20/E25 na rynek europejski planowane jest za niecałe 10 lat, tj. w roku 2025 [8]. Wobec nowych wyzwań również w Instytucie Nafty i Gazu – Państwowym Instytucie Badawczym prowadzone są badania w tym zakresie [4, 6, 7, 15, 19, 20, 21, 28, 30].

Wpływ osadów w silniku na właściwości użytkowe

Współczesne wymagania minimalizacji szkodliwego wpływu transportu drogowego na jakość powietrza wynikają z prowadzonych w świecie badań i wzrostu świadomości społeczeństw w tym zakresie. Zanieczyszczenia na elementach silnika powstające w procesie spalania paliw, w tym paliw etanolowych, wpływają pośrednio na skażenie powietrza poprzez pogorszenie parametrów użytkowo-eksploatacyjnych silnika. Szczególnie istotna staje się więc ochrona przed tymi zanieczyszczeniami realizowana przez dobór odpowiednich jakościowo i ilościowo dodatków detergentowych.

W publikacji [17] zwrócono uwagę na fakt, że brak dostatecznej ochrony w postaci pakietów dodatków uszlachetniających, w skład których wchodzi dodatki detergentowe, powoduje, że benzyny handlowe tworzą szkodliwe osady na elementach silnika. Obecne generacje dodatków nie tylko pomagają utrzymać w czystości pracujące części silnika, ale są w stanie również usuwać już powstałe osady. Przy podobnym składzie komponentowym współczesnych benzyn silnikowych kluczowym ich wyróżnikiem staje się skuteczność poszczególnych dodatków. Krytycznymi obszarami tworzenia się osadów w silniku są [17]:

- **zawory dolotowe** – osady takie zakłócają proces ilościowego i jakościowego tworzenia mieszanki palnej w komorach spalania silnika poprzez niekontrolowane zmiany współczynnika nadmiaru powietrza λ oraz jego przestrzennego rozkładu. W przypadku dużej ilości osadów wytworzonych na grzybkach zaworów dolotowych powodują one zmniejszenie napełnienia komór spalania silnika, ograniczając do nich dopływ powietrza (lub wstępnie przygotowanej w kolektorze dolotowym mieszanki paliwowo-powietrznej) poprzez kanały dolotowe. Przyczynia się to do obniżenia osiągnięć silnika oraz podwyższenia zużycia paliwa i emisji szkodliwych składników spalin. Duża ilość osadów powstałych na zaworach dolotowych może też utrudniać lub uniemożliwiać ich całkowite zamknięcie, prowadząc do ich wypalenia wraz z gniazdami zaworowymi. W przypadku wytworzenia osadów, zwłaszcza o porowatej strukturze, działają one jak gąbka, wchłaniając paliwo do porów osadów, a następnie uwalniając je poprzez odparowanie i desorpcję. Prowadzi to do zakłóceń ilości doprowadzonego do komór spalania paliwa w określonym przedziale czasowym, zmniejsza szybkość odparowania kropeł paliwa, a zatem wpływa na niekorzystne, niekontrolowane zmiany współczynnika nadmiaru powietrza λ mieszanki palnej [26, 27];
- **komory spalania** – osady takie mają istotny wpływ na pogarszanie się osiągnięć silnika. W miarę ich przyrostu zmniejsza się objętość komór spalania silnika, a równocześnie

wzrasta stopień sprężania, co prowadzi do występowania tendencji do spalania stukowego, a zatem potrzeby stosowania benzyny o większej liczbie oktanowej. Dodatkowo tendencje do spalania stukowego mogą być zwiększane poprzez podwyższanie temperatury ładunku w komorze spalania na skutek izolacyjnych właściwości osadów, co powoduje utrudnione odprowadzenie ciepła z komór spalania. Ponadto osady mogą mieć katalityczny wpływ na reakcje spalania w komorach silnika i powodować powstawanie gorących miejsc w komorach (tzw. *hotspots*), a więc dodatkowych ognisk inicjujących proces niekontrolowanego zapłonu mieszanki. Porowata struktura osadów w komorach spalania umożliwia adsorbowanie paliwa i niespalonych jego składników, jak również produktów spalania, a następnie ich uwalnianie w kolejnych procesach spalania, przyczyniając się do podwyższenia emisji w szczególności węglowodorów (HC). Niebezpiecznym zjawiskiem jest też proces łuszczenia i odrywania się osadów z powierzchni komór spalania. Mogą one przedostać się pomiędzy przyłgnie i zawory wylotowe, uniemożliwiając ich zamknięcie lub powodować ich nieszczelne zamykanie. Prowadzi to do obniżenia ciśnienia sprężania w cylindrach, utrudnionego rozruchu silnika, podwyższonej emisji HC, a nawet wypalenia zaworów wraz z ich gniazdami [26].

- **wtryskiwacze paliwa** – zarówno zewnętrzne, koksowe, jak i wewnętrzne osady wtryskiwaczy mają bezpośredni wpływ na wielkość wypływu paliwa oraz stopień jego rozdrobnienia. To z kolei może oddziaływać na niekontrolowane zmiany współczynnika nadmiaru powietrza tworzonej mieszanki palnej oraz związane z tym konsekwencje. Na przykład w układach jednopunktowego wtrysku benzyny (SPI – *Single Point Injection*) wymagana jest zazwyczaj symetryczna struga paliwa wtryskiwanego do wspólnego dla wszystkich cylindrów silnika odcinka kanału dolotowego. Jeśli w wyniku zanieczyszczenia otworka wylotowego wtryskiwacza nastąpi zniekształcenie i zmiana kierunku rozpylanej strugi paliwa, powstaną duże różnice w rozkładzie ilości paliwa doprowadzanego do poszczególnych cylindrów. Przyczynia się to do podwyższenia emisji szkodliwych składników spalin do atmosfery, trudności w uruchamianiu silnika, nierównej pracy podczas nagrzewania silnika, a nawet wypadania zapłonów [26]. W przypadku układów wielopunktowego wtrysku paliwa (MPFI – *Multi Point Fuel Injection*) zniekształcone na skutek powstałych osadów strugi paliwa poszczególnych wtryskiwaczy będą częściowo trafiały w ścianki kanałów układu dolotowego. Przy równocześnie gorszej jakości rozpylanego paliwa i różnicach w natężeniu dopływu paliwa do poszczególnych cy-

lindrów doprowadzi to do narastających różnic w składzie mieszanki palnej tworzonej w cylindrach silnika i związanych z tym konsekwencji. Z kolei osady wewnętrzne będą powodować zaburzenia procesów przesterowania wtryskiwaczy, a zatem opóźnienie reakcji ich działania na zadawany sygnał sterujący. Będzie to wywoływało zarówno czasowe, jak i ilościowe rozregulowanie dawek podawanego do cylindrów paliwa względem wymagań wynikających ze strategii prowadzonego procesu spalania oraz poprawnego funkcjonowania układu oczyszczania spalin [26].

Zazwyczaj w silniku występują równocześnie różnorodne osady, których tworzeniu sprzyjają różne czynniki. W badaniach opisanych w literaturze [28] zaobserwowano, że na zaworach dolotowych powstają koksowe, porowate, tłuste osady, natomiast w komorach spalania osady suche, dobrze przywierające do powierzchni. Z kolei w kanałach dolotowych silnika konsystencja osadów była żywiczna i kleista, a na końcówkach wtryskiwaczy przybierała postać żywicy. W skład osadów w ilości 10% (*m/m*) wchodziły związki nieorganiczne zawierające różne pierwiastki, z których dominującymi są Ca, Mo, Zn, P i S [23]. W konsekwencji parametry użytkowo-eksploatacyjne silnika są w dużej mierze zakłócane sumarycznym oddziaływaniem przedmiotowych osadów. Na przykład zawory dolotowe i wtryskiwacze (zwłaszcza w przypadku silników z bezpośrednim wtryskiem paliwa) pracują w wysokiej temperaturze w bardzo reaktywnym środowisku komór spalania silnika, dlatego też są one podatne na tworzenie się osadów [12, 14, 23, 26, 27, 36]. Twarde osady na zaworach dolotowych i w komorach spalania ograniczają przepływ powietrza i zmieniają wzór zawirowania przepływu powietrza w cylindrze, co zaburza procesy tworzenia mieszanki i jej spalania w silniku. W niektórych silnikach z pośrednim wtryskiem paliwa nawet niewielka ilość osadów na zaworach dolotowych może istotnie wpływać na przestrzenny rozkład współczynnika nadmiaru powietrza w mieszance i destrukcyjnie oddziaływać na procesy spalania w silniku. Wpływ tych osadów na właściwości użytkowo-eksploatacyjne silnika może się zaznaczać szczególnie podczas utrudnionego jego rozruchu, a także poprzez podwyższone zużycie paliwa oraz zwiększenie emisji składników szkodliwych do atmosfery. Wzrost emisji może być zaskakująco wysoki, ponieważ osady (szczególnie o luźnej, gąbczastej strukturze) chwilowo absorbują świeże paliwo, a następnie go uwalniają, co zaburza proporcje tworzenia mieszanki powietrze-paliwo. Inne problemy związane z osadami na zaworach objawiają się utrudnionym poruszaniem się lub nawet zacieraniem trzonków zaworów dolotowych w prowadnicach. Prowadzi to do procesów wypalania gniazd zaworowych i ich przylgni, przy równoczesnym wypadaniu zapłonów, a zatem do awaryjnego uszkodzenia silnika [1, 12, 14].

W przypadku silników ZI z bezpośrednim wtryskiem paliwa zasadniczy wpływ na procesy tworzenia osadów na końcówkach wtryskiwaczy ma wysoka temperatura, tj. około 250÷350°C [26, 27]. Dodatkowym czynnikiem sprzyjającym powstawaniu osadów jest podwyższona zawartość siarki i olefin w paliwie oraz bezpośrednio oddziaływanie na wtryskiwacz gazów spalanej w komorach silnika mieszanki, a także wysokie ciśnienie. Osady takie są wynikiem procesów termicznego utleniania paliwa i jego polimeryzacji, osadzają się w postaci laków i żywic.

W przypadku braku skutecznego dodatku detergentowo-dyspergującego w paliwie osady na wtryskiwaczach tworzą się dość szybko – szczególnie, gdy benzyna bazowa jest stosunkowo niestabilna chemicznie i jeśli pojazdu używano głównie na krótkich trasach.

Równocześnie, jak zaznaczono w artykule [26], prekursorzy osadów w komorach spalania pochodzą nie tylko z paliw, ale także z niektórych dodatków do paliw oraz olejów silnikowych, a ich udział – w zależności od składu paliwa i oleju smarowego oraz warunków pracy silnika – może być bardzo różny [18].

Obecna generacja dodatków typu DCA (*Deposit Control Additives*) stosowana do benzyn bezołowiowych od lat 80. ubiegłego wieku została oparta na nowej chemii polieteroamin, zapewniając skuteczność w całym układzie dolotowym silnika i nie przyczyniając się do wzrostu osadów w komorach spalania. Dodatki DCA są stosowane w stężeniach 20÷50 razy większych niż stężenia innych dodatków benzynowych (antyutleniające, inhibitory korozji itp.). Te większe stężenia mogą mieć wpływ na właściwości benzyny silnikowej, materiały układu paliwowego i oleje silnikowe. W związku z tym dodatki DCA są testowane w tym zakresie dla wyeliminowania jakiegokolwiek niekompatybilności z elastomerami i różnymi metalami oraz ich stopami występującymi w silniku. Dodatki muszą być kompatybilne z innymi substancjami dodawanymi do benzyny, muszą dobrze tolerować wodę, a także nie mogą przyczyniać się do zanieczyszczenia świec zapłonowych, powstawania osadów w skrzyni korbowej (poprzez oddziaływanie na olej smarowy) lub zawieszania (zacierania) zaworów dolotowych lub wylotowych.

Zawarty w paliwie etanol, niezależnie od jego udziału objętościowego, może stwarzać zagrożenia dla poprawnej pracy silnika, a także wpływać na pogorszenie jego osiągnięć w miarę przebiegu eksploatacji. Zagrożenia te występują zarówno w przypadku eksploatacji konwencjonalnych silników na benzynie zawierającej do 10% (*V/V*) etanolu, zgodnie z normą PN-EN 228-2013, jak i w przypadku silników przystosowanych do zasilania paliwami wysokoetanolowymi (zazwyczaj do 85% (*V/V*) etanolu) w pojazdach typu *Flex Fuel Vehicles* (FFV). Do najważniejszych zagrożeń należy zaliczyć tworzące się w silniku osady, a w szczególności te na

zaworach dolotowych, w komorach spalania, na i we wtryskiwaczach oraz w przewodach i kanałach dolotowych silnika. Osady te powodują zaburzenia procesów ilościowego i jakościowego tworzenia mieszanki paliwej w cylindrach silnika oraz procesów spalania, co prowadzi do pogarszania osiągnięć i właściwości użytkowo-eksploatacyjnych silnika, a także podwyższenia zużycia paliwa i emisji składników szkodliwych w gazach spalinowych [2, 10, 11, 22, 24, 31].

Najczęściej standardowe dodatki detergentowe stosowane w benzynach silnikowych oparte są na poliizobutylenie (PIB) lub aminie polieterowej (PEA). PIB łatwo rozpuszcza się w węglowodorach, natomiast w alkoholu nie, co może być jedną z przyczyn zwiększonej ilości osadów tworzonych na elementach silnika, a szczególnie na zaworach dolotowych.

Paliwa E85 zazwyczaj są komponowane przy zastosowaniu 15% (V/V) standardowo uszlachetnionej, handlowej benzyny silnikowej i 85% (V/V) etanolu. W rezultacie mniejsze stężenie standardowych dodatków detergentowych pochodzących z benzyny, słabo rozpuszczających się w etanolu, sprawi, że nie utworzą one na powierzchni elementów silnika ochronnego filmu zapobiegającego depozycji osadów, lecz podobnie jak w przypadku paliw niskoetanolowych ulegną kumulacji w powstających osadach, przyspieszając ich tworzenie. Dodatkowym czynnikiem przyczyniającym się do tworzenia osadów są zawarte w paliwach etanolowych siarczany, stanowiące zanieczyszczenia pochodzące z procesu produkcji bioetanolu lub z pewnych typów inhibitorów korozji stosowanych w E85 [27, 28].

W silnikach typu FFV zasilanych paliwami wysokoetanolowymi, w tym E85, tworzone na i we wtryskiwaczach paliwowych osady stanowią duży problem, a zarazem zagrożenie dla poprawnego funkcjonowania i osiągnięć silnika. Badania w tym zakresie były prowadzone przez INiG – PIB na silniku Ford 1,8L Duratec-HE PFI FFV(125PS), według procedury własnej, w ramach programu Polsko-Norweska Współpraca Badawcza. Z punktu widzenia warunków eksploatacji samochodu, sprzyjających powstawaniu wyżej wymienionych osadów, należy wymienić: krótkie odcinki jazdy (wielokrotne rozgrzewanie i chłodzenie silnika) oraz jazdę w warunkach *stop and go* [10, 24, 31].

Innym problemem wynikającym z eksploatacji paliw etanolowych jest przedostawanie się etanolu oraz towarzyszącej mu wody do smarowego oleju silnikowego. W wyniku tego tworzą się substancje o charakterze kwaśnym. Proces ten nie wymaga wysokiej temperatury, w przeciwieństwie do powstawania kwasów w procesach utleniania i nitratacji. Słabe kwasy organiczne wytwarzane są w oleju smarowym na skutek procesów łączenia się tlenu z węglowodorami (tlen wbudowuje się w cząsteczkę). Z kolei mocne kwasy nieorganiczne pochodzą z procesu spalania paliwa (głównie kwas azotowy – paliwa o bardzo małej zawartości siarki), zwłaszcza w przypadku stosowania w silnikach układu EGR, który powoduje częściowy powrót spalin do komór spalania silnika wraz z tlenkami azotu – tworzącymi w połączeniu z wodą kwas azotowy. Ponadto niespalony etanol, który dostał się do oleju silnikowego, może reagować z tlenem, tworząc kwas octowy. Obecność kwasu octowego i wody w smarowym oleju silnikowym niesie za sobą duże ryzyko korozji silnika. Procesy korozyjne są szczególnie niebezpieczne dla elementów silnika wykonanych z metali miękkich używanych na panewki łożysk ślizgowych, np.: Cu-Sn-P, Cu-Sn-Pb, Al-Sn, powodując korozję Sn i Pb oraz tworząc siarczki miedzi [16, 31, 34]. Zakwaszenie oleju ograniczane jest do czasu zachowania odpowiedniej rezerwy alkalicznej (całkowitej liczby zasadowej) lub do momentu utrzymania zawartości dodatków uszlachetniających (przede wszystkim dyspergujących) na odpowiednim poziomie [2].

Niespalone w silniku paliwo etanolowe może przyczyniać się do powstawania osadów w misce olejowej, których ilość jest zależna od obecności olefin w benzynie silnikowej. Olefiny mają tendencję do polimeryzacji w niskiej temperaturze, zwłaszcza w obecności powstałego kwasu octowego. Skutkuje to powstawaniem osadów w postaci żywic. Tworzone w ten sposób żywice początkowo są rozproszone w oleju dzięki obecności dyspergatorów. Jednak, ze względu na ich masę cząsteczkową, aglomerują w misce olejowej, intensyfikując powstawanie osadów i szlamów niskotemperaturowych, podwyższając tym samym lepkość smarowego oleju silnikowego. W konsekwencji ich obecność może prowadzić do zatykania kanałów smarowych i ograniczenia przepływu oleju smarowego przez układ smarowania silnika.

Ocena czystości elementów silnika

Od wielu lat badania silnikowe są szeroko wykorzystywane w pracach z zakresu rozwoju technologii paliw silnikowych i stosowanych do nich dodatków uszlachetniających, w tym w szczególności detergentowo-dyspergujących.

Ogólnoeuropejskie metody badawcze opracowane przez CEC (*Co-ordinating 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) są wskazywane jako obligatoryjne zarówno w aktualnych specyfikacjach paliw i olejów silnikowych, jak i w Światowej Karcie Paliw (*Worldwide Fuel Charter*) [35]. Zostały one już wielokrotnie bardzo szeroko opisane między innymi w artykułach opublikowanych

przez INiG – PIB [27, 29, 32, 33]. Obecnie wykorzystywanymi testami silnikowymi (opracowanymi przez CEC) do oceny właściwości detergentowych benzyn silnikowych są:

- CEC F-05-93 *Ocena skłonności benzyn silnikowych do zanieczyszczania zaworów dolotowych w silniku z wtryskiem paliwa Mercedes-Benz M102E,*
- CEC F-20-98 *Ocena skłonności benzyn silnikowych do tworzenia osadów na zaworach dolotowych i w komorach spalania – test w silniku Mercedes-Benz M111,*
- CEC F-16-96 *Ocena benzyn silnikowych pod względem tendencji do zawieszania się zaworów dolotowych silnika.*

Jednak poza metodami silnikowymi opracowanymi przez CEC do oceny właściwości użytkowych paliw stosowane są też mniej rozpowszechnione w Europie testy amerykańskie, które obejmują także badania eksploatacyjne prowadzone w pojazdach w warunkach drogowych. Zgodnie ze Światową Kartą Paliw stanowią one alternatywę dla odpowiednich testów europejskich, a zatem mają równorzędne znaczenie.

Utrzymanie w czystości wszystkich elementów silnika wpływa na ilości emitowanych ze spalinami szkodliwych składników, które są regulowane normami Tier w USA i EURO w Europie.

W literaturze podano [17], że dla potrzeb testów certyfikacyjnych dodatków w USA do oceny skłonności paliwa z danym dodatkiem do zanieczyszczania wtryskiwaczy wykorzystywana jest norma *ASTM D5598 Standard Test Method for Evaluating Unleaded Automotive Spark-Ignition Engine Fuel for Electronic Port Fuel Injector Fouling* (obecnie ASTM D-01(2012)) opracowana przez Coordinating Research Council (CRC). Metoda ta wykorzystuje 2.2 l, 4-cylindrowy, turbodoładowany silnik Chrysler z lat 1985–1987. Test paliwa obejmuje 720 jednogodzinnych cykli, co przekłada się na ilość 10 000 mil (16 090 km). Po teście ograniczenie przepływu paliwa przez wtryskiwacz nie może być większe niż 5%. Z kolei do oceny czystości zaworów dolotowych jest wykorzystywana metoda według *ASTM D5500 Standard Test Method for Vehicle Evaluation of Unleaded Automotive Spark-Ignition Engine Fuel for Intake Valve Deposit Formation*, opracowana przez BMW i Southwest Research Institute (obecne wydanie ASTM D5500-16). Metoda ta wykorzystuje model BMW 318i, w którym paliwo jest poddawane testowi w cyklu mieszanym miejskim, pozamiejskim i autostradowym na dystansie 10 000 mil (16 090 km). Przyjmuje się, że paliwo z dodatkiem spełnia wymagania federalne, gdy średnia masa osadów

na zaworach dolotowych (IVD) nie przekracza 100 mg/zawór, a według wymagań kalifornijskich 50 mg/zawór razem ze spełnieniem wymagań odnośnie zanieczyszczeń w komorach spalania z wykorzystaniem tej samej procedury testowej.

Test oceniający wysokiej klasy benzyny z dodatkami detergentowymi został opracowany przez CRC jako *ASTM D6201 Standard Test Method for Dynamometer Evaluation of Unleaded Spark-Ignition Fuel for Intake Valve Deposit Formation* (obecnie ASTM D6201-04(2014)). Metodę tę również wykorzystuje się do oceny czystości komór spalania (CCD). Test prowadzony jest w silniku Ford Ranger 2.3 l z 1994 roku, pracującym w powtarzanym cyklu dwustopniowym przez 100 godzin. Średnia masa osadów na zaworach dolotowych nie może przekraczać 50 mg/zawór. Masa osadów w komorach spalania (CCD) nie powinna być większa niż średnio 140% masy uzyskanej w teście dla paliwa bazowego bez dodatku.

Metody badania zjawiska zaklejanía zaworów dolotowych wykorzystują silnik 1.9 l Volkswagen (Wasserboxer według CEC F-16-T-96) albo silnik V8 General Motors z lat 1990–1995 (metoda badawcza SwRI IVS). Wymagania dla paliwa według tego testu sprowadzają się do tego, że w każdej z trzech prób uruchamiania silnika na zimno żaden zawór nie może pozostać unieruchomiony.

Światowa Karta Paliw określa limity czystości komór spalania silnika testowego dla benzyny silnikowej dostępnej na rynkach o wysokich wymaganiach w zakresie emisji spalin (EURO 4, EURO 5, EURO 6) oraz na rynkach o wysokich wymaganiach w zakresie kontroli emisji spalin i zużycia paliw. Ocena czystości komór spalania można prowadzić trzema alternatywnymi metodami [35]:

- metoda 1 (ASTM D6201),
- metoda 2 (CEC-F-20-A-98),
- metoda 3 (TGA FLTM BZ154-01).

Odnosząc się do oceny czystości komór spalania, w Światowej Karcie Paliw wyjaśniono, że w celu zapewnienia swobody wyboru metody oceny przyjmuje się, że paliwo powinno spełniać albo limit zawartości żywic nieprzemysłowych, albo limit CCD (*Combustion Chamber Deposit*), przy świadomości, że zastosowanie pakietów dodatków detergentowych powoduje powiększenie zawartości żywic nieprzemysłowych w paliwie. Wymienione w Światowej Karcie Paliw metody oceny właściwości eksploatacyjnych mają zagwa-

Tablica 1. Wymagania dla 2, 3, 4 i 5 kategorii paliw według Światowej Karty Paliw

Metoda badania	Jednostka	Wymagania	
		kategoria 2	kategoria 3, 4, 5
Ocena czystości komór spalania:			
1) CEC-F-20-A-98	mg/silnik	maks. 3500	maks. 2500
2) TGA FLTM BZ 154-01	% m/m, 450°C	maks. 20	maks. 20
3) Zawartość żywic nieprzemysłowych według ISO 6246	mg/100 ml	maks. 70	maks. 30

rantować, że benzyna silnikowa, która uzyska ocenę mieszczącą się w ustalonych limitach, pozwoli na efektywniejszą pracę silnika i umożliwi kontrolowanie emisji spalin na wy-

magany poziomie. W tabelicy 1 podano wymagania dla benzyny silnikowej w zakresie oceny jej skłonności do zanieczyszczenia komór spalania według Światowej Karty Paliw.

Badania właściwości eksploatacyjnych paliw etanolowych

Dla paliw etanolowych, w których udział etanolu ulega sukcesywnemu zwiększaniu, prowadzone są badania właściwości użytkowych i eksploatacyjnych.

Przykładem może być publikacja [9], w której przedstawiono testy właściwości eksploatacyjnych silnika ZI, a także badania emisji przy spalaniu paliw zawierających etanol (E0, E20, E40, E60, E80 i E100). Testy prowadzono przy zmiennym obciążeniu i stałej prędkości obrotowej silnika. Mieszanki z etanolem powodowały większe zużycie jednostkowe paliwa w porównaniu z benzyną, co wynikało z wartości opałowej wyrażanej na jednostkę masy, która jest wyraźnie mniejsza niż w przypadku benzyny zawierającej tylko frakcje węglowodorowe. Jednostkowe zużycie paliwa obniżało się wraz z rosnącym obciążeniem silnika i było ono odwrotnie proporcjonalne do jego wydajności cieplnej. Emisja tlenku węgla (CO) i niespalonych węglowodorów (HC) znacznie spadała wraz ze wzrostem zawartości etanolu. Wzrost zawartości etanolu powodował także obniżenie się temperatury gazów spalinowych.

Przeprowadzono badania w pojazdach BMW 318i z pośrednim, wielopunktowym wtryskiem paliwa (PFI), zasilanych benzyną silnikową i paliwami etanolowymi na dystansie 5000 mil (8045 km) [25]. Celem działań było zaobserwowanie skłonności tych paliw do tworzenia osadów na zaworach dolotowych. Stwierdzono, że zastosowanie etanolu w ilości 10% (V/V) do benzyny nieuszlachetnionej i uszlachetnionej spowodowało zwiększenie masy osadów na zaworach dolotowych (IVD). Masa osadów IVD dla benzyny uszlachetnionej z 10-procentowym (V/V) udziałem etanolu była większa (187 mg) niż masa osadów dla benzyny nieuszlachetnionej z 10-procentowym (V/V) udziałem etanolu (137 mg) i benzyny bez dodatku etanolu i nieuszlachetnionej (101 mg).

Jednym z dodatków używanych w benzynie silnikowej zawierającej etanol są inhibitory korozji. Dodatki antykorozyjne stosuje się w przemyśle rafineryjnym od wielu lat. Pełnią one funkcję ochronną dla infrastruktury w łańcuchu produkcji i dystrybucji paliwa. Wpływ tych inhibitorów korozji na układy paliwowe silników o zapłonie iskrowym, w szczególności na tworzenie osadów na zaworach dolotowych, jest znany i został opisany w literaturze.

W publikacji [5] autorzy przedstawili wyniki badań tworzenia osadów na elementach wolnossącego silnika o pojemności skokowej 3,5 l, V6, z wielopunktowym sekwencyjnym wtryskiem paliwa stosowanym w samochodach Che-

vrolet Impala typu FVV (GM), model 2006, przy przebiegu 5000 mil (8045 km).

W badaniach na hamowni podwoziowej silnik zasilany był paliwem E85 lub benzyną konwencjonalną. Badania wykazały skłonność do tworzenia osadów na zaworach dolotowych przez oba paliwa. W teście wykorzystano etanol pochodzący z dwóch różnych źródeł (A i B). Etanole te zawierały różne ilości skaźników, w tym etanol B posiadał ich o 2% (m/m) mniej niż etanol A. Natomiast etanol A zawierał 116 ppm inhibitora korozji, podczas gdy etanol B tylko 3 ppm. Autorzy [5] weryfikowali hipotezę, że wzrost masy osadów na zaworach dolotowych był spowodowany zawartością inhibitora korozji i siarczanów obecnych w jednym z etanolu. Do etanolu B dodano dwa różne rodzaje inhibitorów korozji: inhibitor X z substancją o działaniu buforującym i inhibitor Y bez substancji buforującej. W rezultacie etanol B, do którego dodano inhibitor Y bez substancji buforującej, wykazał najmniejszą masę osadów na zaworach dolotowych.

Z kolei E. Chapman, J. Cummings i D. Conran [3] podjęli badania wpływu różnych stężeń składników pakietów inhibitorów korozji na właściwości eksploatacyjne pojazdów, a w szczególności – ich wpływu na tworzenie się osadów na zaworach dolotowych. Badano komercyjnie dostępne pakiety inhibitorów korozji zarówno dla benzyny silnikowej, jak i dla paliw etanolowych. Analizowano ich skład chemiczny, a także badano wpływ składników pakietu na tworzenie osadów na zaworach dolotowych. Rynkowe pakiety inhibitora korozji opracowane dla etanolu składają się z trzech substancji: kwasu tłuszczowego, aminy i rozpuszczalnika jako nośnika. W badaniach użyto specjalnie spreparowanych kompozycji dimeru lub monomeru kwasu tłuszczowego i/lub aminy. Badano paliwa E15 i E72 oraz porównawczo benzynę bazową (nieuszlachetnioną) i paliwa rynkowe E10 i E85. Paliwa rynkowe zawierały dodatki detergentowe. Test wykonano na hamowni podwoziowej z wykorzystaniem silnika wolnossącego z wielopunktowym, pośrednim wtryskiem paliwa (PFI) typu GM's LE9, o pojemności skokowej 2,4 l, dostosowanego do zasilania paliwem E85. Ocenę prowadzono zgodnie z procedurą ASTM D 5500. Wyniki badań pokazały, że w przypadku paliwa etanolowego E72 wzrost stężenia dimeru kwasu tłuszczowego bezpośrednio korelował ze wzrostem masy osadów na zaworach dolotowych aż do 15 ppm stężenia dimeru. Z kolei wzrost stężenia aminy nie wykazał wpływu na ilość tych osadów. Zastosowanie połączenia aminy z dimerem kwasu tłuszcz-

czowego powodowało tworzenie większej ilości osadów niż w przypadku samego dimeru. Przy obecności samej aminy wzrost jej zawartości nie wywoływał znaczącego zwiększenia masy osadów. W przypadku benzyny silnikowej E15 wzrost stężenia dimeru kwasu tłuszczowego także bezpośrednio korelował ze zwiększeniem się masy osadów na zaworach dolotowych. Zastosowanie monomeru kwasu tłuszczowego dawało mniejsze ilości osadów. Analogicznie do E72 połączenie składników powodowało tworzenie większej ilości osadów niż w przypadku samego dimeru. Kolejne badania [36] udowodniły, że pakiet dodatku korozyjnego zwiększa ilość osadów w silniku, bez względu na udział etanolu, w stosunku do ilości tych osadów w paliwie bez dodatku. Wyjątek stanowiła próbka paliwa E72 zawierająca kombinację aminy i dimeru kwasu tłuszczowego w odpowiednich proporcjach. Natomiast w benzynie silnikowej E15 nie zaobserwowano żadnej kombinacji substancji, która dawałaby osady na zaworach dolotowych niższe niż te uzyskane dla paliwa bazowego.

W celu oceny skłonności do tworzenia osadów przez mieszankę benzyna silnikowa–etanol, w zakresie udziału etanolu od 0% do 100% (V/V) (E0 do E100), przeprowadzono badania zróżnicowanych paliw bazowych (nieuszlachetnionych) oraz tych samych paliw zawierających pakiety dodatków [24]. Analizy prowadzono w czterocyndrowym, 16-zaworowym, wolnossącym silniku Ford Duratec FlexFuel, o objętości skokowej 1.8 l. W paliwie etanolem bazowym E85, tj. niezawierającym pakietu dodatków, zaobserwowano powstawanie osadów w systemie zasilania na zaworach dolotowych, w ko-

morach spalania i na końcówkach wtryskiwaczy. Oceniano także skuteczność działania znanych pakietów dodatków DCA (*Deposit Control Additive*) stosowanych w benzynie silnikowej, takich jak PIBA (poliisobutylenoamina) oraz PEA (polieteroamina), które dozowano do paliwa E85 [24]. W tym przypadku nie zaobserwowano typowego efektu „garbu”, który występuje w benzynie silnikowej przy bardzo niskich dawkach dodatków. Stwierdzono natomiast, że główną przyczyną powstawania osadów na wtryskiwaczach przy zasilaniu paliwem E85 jest związana z konstrukcją silnika [26]. W badaniach paliw od E10 do E100 wykazano, że wzrost zawartości etanolu powoduje obniżenie tendencji tych paliw do powstawania osadów w komorach spalania oraz na zaworach dolotowych, tak dla paliw bez dodatków, jak i z dodatkami. Badano także tendencję do tworzenia osadów w przypadku symulowanego zasilania silnika naprzemienne paliwem E85 i benzyną silnikową E5, co odzwierciedlało sytuację rynkową polegającą na możliwości wyboru przez klienta rodzaju paliwa w danej sytuacji. W wyniku badań udało się wykazać przydatność pakietów dodatków zawierających PIBA do ograniczenia tendencji do tworzenia osadów na elementach silnika testowego przez benzynowe mieszanki paliwowe zawierające do 100% (V/V) etanolu. W celu uzyskania lepszej kompatybilności paliwa z dodatkiem dla mieszanek paliwowych o bardzo dużej zawartości etanolu badano także alternatywne pakiety dodatków. Zastosowana metoda własna filtracji pozwalała na zróżnicowanie wyników pomiędzy tradycyjnymi i nowymi pakietami dodatków [24].

Podsumowanie

Spalanie paliw w silniku samochodowym powoduje tworzenie osadów, które wpływają na właściwości użytkowo-eksploatacyjne pojazdu, w tym na emisję szkodliwych składników spalin. Za tworzenie tychże osadów odpowiadają tak paliwa, jak i składniki pakietów dodatków, a także olej silnikowy oraz konstrukcja samego silnika. Eliminacja tych niekorzystnych zjawisk może następować poprzez odpowiedni, jakościowy i ilościowy dobór dodatków. Dla oceny skuteczności działania tych dodatków opracowano metody, które są stosowane przy ich certyfikacji.

Prowadzone na świecie badania eksploatacyjne paliw etanolem w zakresie udziału etanolu od 0÷100% (V/V) wykazały, że zawartość etanolu w odpowiednio uszlachetnionym paliwie wpływa korzystnie na czystość elementów silnika. Nowoczesne konstrukcje silników w połączeniu z odpowiednio przygotowanym składem paliwa i dobranym pakietem dodatków pozwalają eliminować niekorzystne zjawiska mające wpływ na właściwości użytkowo-eksploatacyjne silnika, a w szczególności ich zmiany podczas długotrwałej eksploatacji.

Prosimy cytować jako: Nafta-Gaz 2017, nr 2, s. 97–104, DOI: 10.18668/NG.2017.02.04

Artykuł nadesłano do Redakcji 1.12.2016 r. Zatwierdzono do druku 5.01.2017 r.

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt.: *Badania skłonności paliwa etanolem E20-E25 do zanieczyszczenia elementów silnika testowego* – praca INiG – PIB na zlecenie MNiSW; nr zlecenia: 0046/TE/16/01, nr archiwalny: DK-4100-46/16.

Literatura

- [1] *Assessment of the Inlet Valve Sticking Tendency of Gasoline Fuels*. CEC F-16-96 Procedure.
- [2] Bergström H., Melin S.-A., Coleman J.: *The New ECOTEC Turbo BioPower Engine from GM Powertrain – Utilizing the Power*

- of Nature's resources. 28 Internationales Wiener Motorensymposium 2007, Wiedeń 2007.
- [3] Chapman E., Cummings J., Conran D.: *Effects of Gasoline and Ethanol Fuel Corrosion Inhibitors on Powertrain Intake Valve Deposits*. SAE Int. J. Fuels Lubr. 2013, vol. 6, nr 1.
 - [4] Danek B.: *Biopaliwo o zawartości 20÷25% (V/V) etanolu, wybrane właściwości fizykochemiczne*. Nafta-Gaz 2015, nr 4, s. 223–229.
 - [5] DuMont R., Cunningham L., Oliver M., Studzinski M. et al.: *Controlling Induction System Deposits in Flexible Fuel Vehicles Operating on E85*. SAE Technical Paper 2007-01-4071, 2007.
 - [6] Dybich K.: *Wpływ zawartości biokomponentów w paliwach silnikowych na jakość oznaczeń liczb oktanowych i liczby cetanowej*. Nafta-Gaz 2014, nr 1, s. 37–45.
 - [7] Dybich K.: *Wpływ zawartości i jakości bioetanolu w paliwach do silników ZI na oznaczenie liczby oktanowej*. Nafta-Gaz 2015, nr 7, s. 520–528.
 - [8] E4tech (2013) *A harmonised Auto-Fuel biofuel roadmap for the EU to 2030*. E4tech: www.e4tech.com/wp-content/uploads/.../EU_Auto-Fuel-report.pdf (dostęp: wrzesień 2016).
 - [9] Farha Tabassum Ansari, Abhishek Prakash Verma, Alok Choube: *Experimental determination of suitable ethanol-gasoline blend for Spark ignition engine*. International Journal of Engineering Research & Technology (IJERT) 2012, vol. 1, nr 5.
 - [10] Grant L.J., Mason R.L.: *SwRI-BMW N.A. Intake Valve Deposit Test – A Statistical Review*. SAE Paper No. 922215.
 - [11] Hauet B., Grand J.G., Jouron C., Tran-Dinh C.: *E85: Impact of the fuel properties on „flex fuel” engine tuning*. 31 Internationales Wiener Motorensymposium 2010, Wiedeń 2010.
 - [12] Hongming Xu, Chongming W., Xiao Ma, Asish K., Well A., Krueger-Venus J.: *Fuel injector deposits in direct-injection spark-ignition engines*. Progress in Energy and Combustion Science 2015, vol. 50, s. 63–80.
 - [13] Horizon 2020 Work Programme 2014–2015 10. *Secure, clean and efficient energy*. European Commission Decision C (2015) 2453 of 17 April 2015; http://ec.europa.eu/research/participants/data/ref/h2020/wp/2014_2015/main/h2020-wp1415-energy_en.pdf (dostęp: czerwiec 2016).
 - [14] Kalghatgi G.: *Fuel/Engine Interactions*. SAE International; ISBN 978-0-7680-6458-2.
 - [15] Kwinta M., Krasodomski M.: *Tolerancja wodna etanolowych benzyn silnikowych*. Nafta-Gaz 2016, nr 5, s. 347–355, 10.18668/NG.2016.05.06.
 - [16] *MAHLE Systems with optimized friction properties for greater fuel efficiency and lower CO₂ Emission, PERFORMANCE Customer Magazine*. Components and Systems for the Engine and its Periphery 2009.
 - [17] *Motor Gasolines Technical Review (FTR-1)*, 2009 Chevron Corporation; <https://www.chevron.com/-/media/chevron/operations/documents/motor-gas-tech-review.pdf> (dostęp: czerwiec 2016).
 - [18] Orhan A., Semith E.: *Carbon Deposit Formation from Thermal Stressing of Petroleum Fuels*. Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem. 2004, vol. 49, nr 2, s. 764–780.
 - [19] Pałuchowska M., Danek B.: *Rozwój specyfikacji jakościowych paliw do silników o zapłonie iskrowym*. Przemysł Chemiczny 2014, nr 6, s. 828–833.
 - [20] Pałuchowska M., Haduch B.: *Aspekty wprowadzania średniego poziomu zawartości etanolu do benzyny silnikowej. Część 1*. Nafta-Gaz 2016, nr 2, s. 112–117, 10.18668/NG.2016.02.06.
 - [21] Pałuchowska M., Rogowska D., Danek B.: *Kierunki rozwoju paliw do silników o zapłonie iskrowym. Proekologiczna ewolucja paliw i pojazdów*. Rynek Polskiej Nafty i Gazu 2015, nr 10, s. 68–75.
 - [22] Pałuchowska M., Stępień Z., Żak G.: *The prospects for the use of ethanol as a fuel component and its potential in the reduction of exhaust*. Combustion Engines 2014, vol. 158, nr 3, s. 80–92.
 - [23] Parsinejad F., Biggs W.: *Direct Injection Spark Ignition Engine Deposit Analysis: Combustion Chamber and Intake Valve Deposits*. SAE Paper No. 2011-01-2110.
 - [24] Schwahn H., Lutz U.: *Deposit Formation of Flex Fuel Engines Operated on Ethanol and Gasoline Blends*. SAE Paper No. 2010-01-1464.
 - [25] Shilbolm C., Schoonveld G.: *Effect on Intake Valve Deposits of Ethanol and Additives Common to the Available Ethanol Supply*. SAE Technical Paper 902109, 1990, DOI: 10.4271/902109.
 - [26] Stępień Z.: *Deposit in spark ignition engines – formation and threats*. Combustion Engines 2015, vol. 160, nr 1, s. 36–48.
 - [27] Stępień Z.: *Intake valve and combustion chamber deposits formation – the engine and fuel related factors that impacts their growth*. Nafta-Gaz 2014, nr 4, s. 28–34.
 - [28] Stępień Z.: *Multidirectional investigations of high-ethanol fuels on deposit formation in spark ignition engines*. Combustion Engines 2015, vol. 162, nr 3, s. 608–618.
 - [29] Stępień Z.: *Obecne i przyszłe metody oceny właściwości detergentowych olejów napędowych*. W: *Eksploracja i bezpieczeństwo pojazdów*, praca zbiorowa pod red. W. Mitiańca. Wydawnictwa Politechniki Krakowskiej. Kraków 2014, s. 249–264.
 - [30] Stępień Z.: *Study of the various factors influencing deposit formation and operation of gasoline engine injection systems*. IOP Conferences Series: Materials Science and Engineering 2016, vol. 148, nr 1, s. 1–11.
 - [31] Stępień Z.: *Zagrożenia eksploatacyjne stwarzane przez paliwa etanolowe dla silników o zapłonie iskrowym*. W: *Paliwa alkoholowe dla transportu – uwarunkowania, badania i rozwój*, praca zbiorowa pod red. S. Oleksiaka. Prace Naukowe Instytutu Nafty i Gazu – Państwowego Instytutu Badawczego 2015, nr 204, s. 68–94, 10.18668/PN2015/204.
 - [32] Stępień Z., Oleksiak S.: *Deposit Forming Tendency In Spark Ignition Engines and Evaluation of Gasoline Detergent Additives Effectiveness*. Journal of KONES Powertrain and Transport, vol. 16, nr 2, s. 421–431. European Science Society of Powertrain and Transport Publication, Warsaw 2009.
 - [33] Stępień Z.: *Ewolucja metodyki oceny zanieczyszczenia rozpylaczy silników o zapłonie samoczynnym*. Nafta-Gaz 2014, nr 10, s. 707–716.
 - [34] Tomanik E.: *Some tribological issues on flex-fuel engines*. Int. Workshop on Ethanol ICE, S. Paulo, 4.12.2012.
 - [35] World-Wide Fuel Charter, Fifth Edition, September 2013.
 - [36] Żak G., Ziemiański L., Stępień Z., Wojtasik M.: *Problemy związane z tworzeniem się osadów na elementach układów wtryskowych nowoczesnych silników Diesla – przyczyny, metody badań, przeciwdziałanie*. Nafta-Gaz 2013, nr 9, s. 702–708.

Akty prawne i normatywne

- [37] *Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/28/WE z dnia 23 kwietnia 2009 r. w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych* (Dz.U. UE L 09.140.16).



Dr inż. Martynika PAŁUCHOWSKA
 Główny specjalista badawczo-techniczny
 w Zakładzie Paliw i Procesów Katalitycznych.
 Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
 ul. Lubicz 25 A
 31-503 Kraków
 E-mail: martynika.paluchowska@inig.pl



Dr inż. Zbigniew STĘPIEŃ
 Adiunkt; kierownik Pracowni Badań Silnikowych
 i Trybologicznych Zakładu Oceny Właściwości
 Eksploatacyjnych.
 Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
 ul. Lubicz 25 A, 31-503 Kraków
 E-mail: zbigniew.stepien@inig.pl