

## Смазывающая способность бензина и спирто-бензиновых топливных смесей.

Топливный насос и некоторые компоненты системы впрыска двигателей внутреннего сгорания смазываются самим топливом. Проблемы, связанные с недостаточной смазывающей способностью топлива, впервые были выявлены в авиационной промышленности в 1960-х годах, а затем в легких дизельных двигателях, когда было введено малосернистое гидроочищенное дизельное топливо экологического класса 5[1]. В ряде исследований сообщалось, что ключевыми агентами для хорошей смазки являются высокополярные соединения (особенно содержащие кислород и азот), которые действуют, образуя защитный слой на поверхности металла [2]. Однако многие из этих поверхностно-активных полярных соединений устраняются в процессе нефтепереработки и производстве топлива, вызывая потерю смазывающей способности [3, 4], и поэтому ее приходится восстанавливать с помощью противоизносных присадок.

Поскольку насосы для дизельного топлива работают на гораздо более высоких давлениях (до 220 МПа в дизельных ТНВД против 10-20 МПа в бензиновых), чем их бензиновые аналоги, требования к смазывающей способности дизельного топлива в целом более жесткие, чем для бензина. Фактически, смазывающая способность бензина не была проблемой для двигателя с искровым зажиганием, карбюраторным или инжекторным. В настоящий момент нет стандартного теста на смазывающую способность бензина, такого как для дизельного топлива [5-10]. Тем не менее, были сообщения об отказах топливных насосов, некоторые из них увязывали с плохой смазывающей способностью бензина [11].

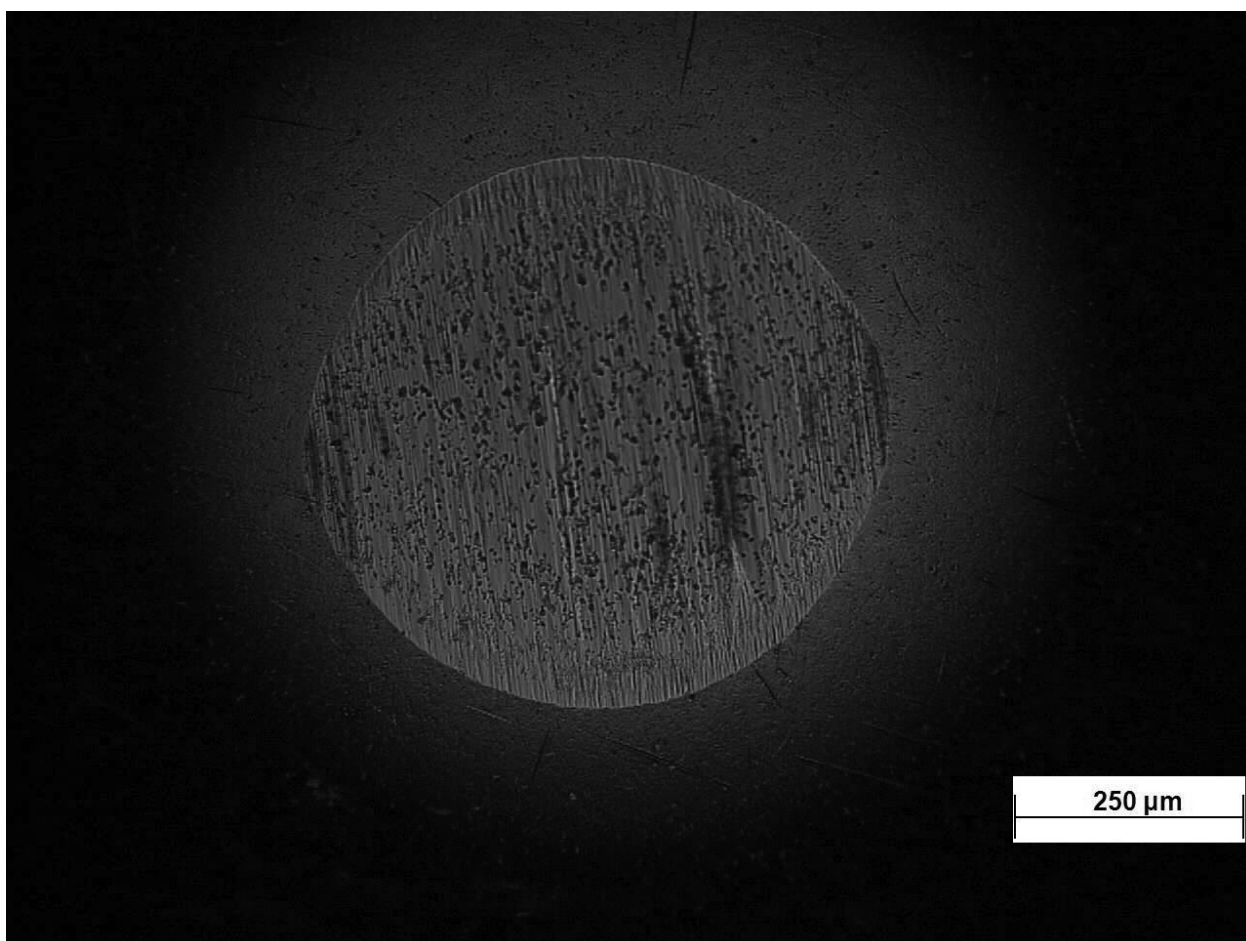
С развитием бензиновых двигателей, с появлением двигателей с непосредственным впрыском, топливо (бензин) впрыскивается под давлением до 200 атмосфер и здесь появляется проблема аналогичная той, что и для ДТ - из-за низкой смазывающей способности бензина стали выходить из строя ТНВД. Бензин сам по себе является растворителем, с помощью которого обезжиривают металлические поверхности, а здесь еще и снижение содержания серы в процессе гидроочистки и производстве углеводородных топлив. Вот теперь наступает черед и для бензина - смазывающая способность бензина становится ключевым свойством и качественной характеристикой товарного бензина для бензиновых двигателей с непосредственным впрыском. Немногочисленные технические работы по бензиновой смазывающей способности были сосредоточены на

определении влияния на нее состава топливной композиции, моющих присадок, коммерческих противоизносных присадок к дизельным двигателям, и присутствия оксигенатов. Согласно работе, спонсируемой Ford Motor Company, смазывающая способность модифицированного бензина, содержащего оксигенаты (МТВЭ) и высокоароматический контент, мало отличалась от имеющихся в продаже не оксигенированных бензиновых топлив [12]. Однако Eleftherakis и др. [11] сообщили, что и ароматические углеводороды, и МТВЭ повышают смазывающую способность бензина. Wei [5] модифицировал обычную высокочастотную возвратно-поступательную установку (HFRR) за счет углубления топливодержателя и покрытия камеры для испытания смазочных материалов плотно закрывающейся крышкой. Они обнаружили, что коммерческий бензин, содержащий моющие присадки, имел широкий диапазон изменения смазывающей способности (от более низкой до немного лучше, чем шведское дизельное топливо с низким содержанием серы 1-го класса-680 мкм-). Они пришли к выводу, что моющие присадки не оказывают существенного влияния на смазывающую способность бензина и коммерческие смазочные присадки для дизельного топлива были эффективны и для бензина. Спайкс и др. [6] исследовали смазывающую способность ряда потоков нефтепереработки, используемых при смешивании бензинов и обнаружили, что высокое содержание олефинов привело к снижению износа по сравнению с высокопарафиновыми и ароматическими потоками. Они рекомендовали смешивание разных потоков для получения приемлемого уровня смазывающей способности топлива. Wei и др. [7] с помощью модифицированного тестера HFRR, испытали пять видов бензинового топлива с содержанием серы, содержание азота и диапазон кинематической вязкости от 27 до 140 весовых частей на миллион, от 0 до 20 частей на миллион и от 0,37 до 0,64 мм<sup>2</sup>/с (при 37,8 °С) соответственно. Испытания проводились при давлениях водяного пара в диапазоне от 1,0 - 1,5 кПа и температура топлива 25°С. Все испытанные бензиновые топлива имели диаметр пятна износа в диапазоне 700-850 мкм. Бензин с наименьшим износом содержал самое высокое содержание олефинов (19%), самую высокую вязкость (0,53 мм<sup>2</sup>/с при 37,8°С) и содержание ароматических веществ 35% Об/В. Содержание 11% МТВЭ в качестве оксигенированной присадки в бензине приводило к наибольшему износу (850 мкм), при этом было установлено, что моющие присадки снижают износ. Потоки рафинирования с более высоким содержанием серы и диенов или диолефинов показали наилучшие противоизносные результаты. Наиболее важным фактором, влияющим на износ в отсутствие диенов, была вязкость, износ ощущался линейно с кинематической вязкостью топлива.

Использовали обычный тестер смазывающей способности дизельного топлива HFRR для измерения смазывающей способности различных смесей этанола и бензина в соответствии с ASTM Стандарт D6079 при температуре 25°C. Они обнаружили, что средний диаметр пятна износа увеличивается (ухудшается смазывающая способность) с содержанием этанола в диапазоне от примерно 200 мкм до E20 (20% в/в этанола, добавляемого в бензин) почти до 780 мкм для чистого этанола. Они также обнаружили, что смазывающая способность сильно уменьшается с содержанием воды. Согласно проведенному обзору литературы, среди опубликованных работ имеются противоречивые результаты, указывающие на необходимость проведения дополнительных исследований для выяснения влияния состава топлива и присадок на смазывающую способность бензина. В ряде стран, существуют планы по увеличению содержания этанола в коммерческих бензиновых топливах, переходя от низких концентраций на уровне присадки (до 10%) до высоких до 85%. В последнем случае этанол фактически становится базовым топливом, а бензин-присадкой. Целью данной работы является дальнейшее изучение влияния содержания этанола на смазывающую способность бензина. В этом смысле смазывающая способность репрезентативных топливных смесей этанол/бензин с использованием гидратированного и безводного этанола оценивалась в соответствии со стандартом ASTM D6079 при 25°C с использованием обычного HFRR-тестера.

Был испытан товарный бензин, соответствующий европейской норме EN 228 [13], с октановым числом 95 и содержанием серы не более 10 ppmw. Безводный этанол (99,7%), полученный ферментацией пшеницы, ячменя и кукурузы, соответствует европейской норме EN 15376:2007 [14]. Гидратированный этанол с содержанием воды 4,1% w/w поставлялся компанией Panreac Chemical products. Базовое бензиновое топливо смешивали с этанолом (гидратированным и безводным) в пропорциях 5%, 10%, 20%, 50% и 85%, которые обычно называются E-5, E-10, E-20, E-50 и E-85. объемное содержание этанола в смеси. Выбор этих смесей оправдан тем, что эти пропорции этанола часто использовались в транспортных средствах и продавались на заправочных станциях в ряде стран. Смесь E-50 обычно не используется, как другие, но ее выбор оправдан, поскольку эта пропорция позволяет объяснить тенденцию результатов. Оборудование и процедура Испытания на смазывающую способность проводились на частотно-поршневой установке (HFRR). Инструменты. Стандарт ASTM D6079 был выбран потому что он учитывает температуру 25°C, что более адекватно, когда могут возникнуть опасения по поводу потерь топлива, вызванных его

летучестью или деградацией. В этом методе образец испытуемой жидкости помещают в резервуар, который выдерживают при определенной температуре испытания. Фиксированный стальной шарик удерживается в вертикально установленном патроне и прижимается к горизонтально установленной неподвижной стальной пластине с приложенной нагрузкой. Испытательный шар колеблется с фиксированной частотой и длиной хода, в то время как поверхность раздела с пластиной полностью погружена в резервуар с жидкостью. Внешние условия во время испытания используются для корректировки размера пятна износа, образующегося на испытательном шаре, в соответствии со стандартным набором внешних условий. Скорректированный диаметр пятна износа является мерой смазывающей способности жидкости [1].



**Figure 2** Microscopic view of the gasoline wear scar (x100)

Перед каждым испытанием все компоненты HFRR, контактировавшие с испытуемым топливом, подвергались процедуре очистки, состоящей из трех 10-минутных погружений в ультразвуковую ванну с толуолом (первый и второй) и ацетоном (третий). Все испытания проводились дважды, и когда различия в пятне износа превышали 20 мкм, проводилось дополнительное

испытание. Во время испытаний, которые длились 75 минут, образцы встряхивали с частотой 50 Гц. Они оставались открытыми для атмосферы, что благоприятствовало потере этанола при испарении из образцов, поэтому эксперименты проводились с заботой о том, чтобы топливо вообще не испарялось в течение всего испытания. Затем размер пятна износа измеряли в электронном микроскопе Leica DM IRM, оснащенный 100-кратным увеличением. Средний диаметр пятна износа, наблюдаемого в шаре HFRR (диаметр пятна износа), был получен из максимальных и минимальных измерений, предписанных стандартом. Полученный размер пятна износа не корректировался атмосферным давлением водяного пара, как это не предусматривалось в стандарте. Величина жидкостной пленки определялась с помощью схемы контактного сопротивления, которая прикладывает потенциал 15 МВ через контакт образца и балансный резистор последовательно, образуя цепь делителя потенциала. Последовательное сопротивление устанавливается электронным блоком и по умолчанию равно 10 ом. Таким образом, падение потенциала на Контакте является мерой контактного сопротивления по сравнению с балансным резистором. Низкое или нулевое значение пленки означает, что падение потенциала на контакте и, следовательно, контактное сопротивление невелики, то есть между испытуемыми образцами существует значительный контакт металл - металл.

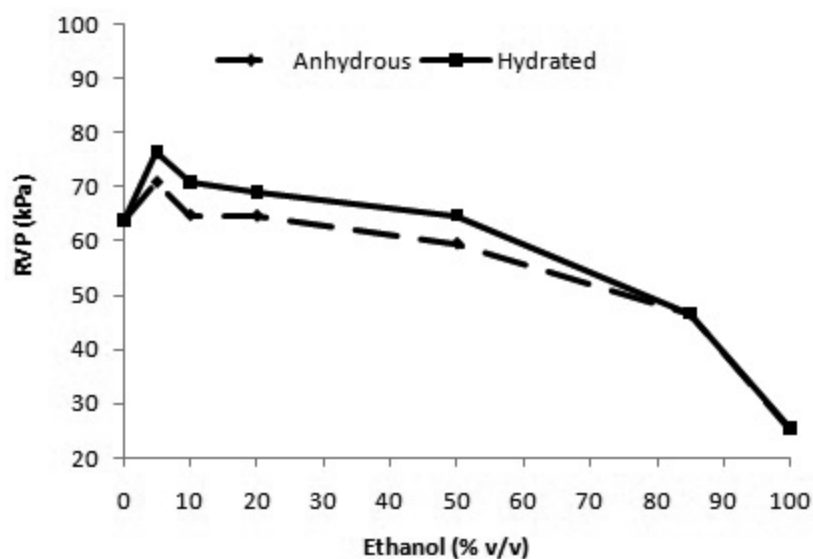
#### Результаты и обсуждение.

##### Свойства чистых топлив.

В таблице 1 сравниваются некоторые свойства трех основных испытанных видов топлива. На рис. 1 показано влияние содержания этанола на давление насыщенных паров смеси. Как видно из таблицы 1, некоторые свойства этанола, такие как плотность, нормальная температура кипения, давление пара и валовая теплотворная способность, существенно отличаются от свойств бензина. Однако вязкость чистых топлив очень похожа. По данным исследований на рис.1, давление паров смесей с более низким содержанием этанола (5% и 10%) выше, чем у смесей с более низким содержанием этанола. аккуратное топливо. Такое поведение было объяснено в результате образования азеотропов между этанолом и углеводородами, кипящими в диапазоне от 30°C до примерно 120°C [15].

Таблица 1, свойства топлива

№ п/п	Параметр	Бензин	Безводный этанол (99,8%)	Гидратированный этанол (95,9%)
1.	Плотность при 15°C (кг/м <sup>3</sup> )	750	792	800
2.	Нормальная температура кипения (°C)	39.7-212.2	78.0	78.3
3.	Вязкость при 40°C (мм <sup>2</sup> /с)	0,8	1,13	1,2
4.	Давление насыщенных паров при 37,8 °C (кПа)	63,8	25,3	25,4
5.	Валовая теплотворная способность (МДж/кг)	46,28	28,05	26,93
6.	Средний диаметр пятна износа,(мкм)	639	632	605
7.	Содержание серы, (ppm)	10	0	0
8.	Содержание воды, (ppm)	208	1 970	41 000



**Figure 1** The effect of ethanol content on blend RVP

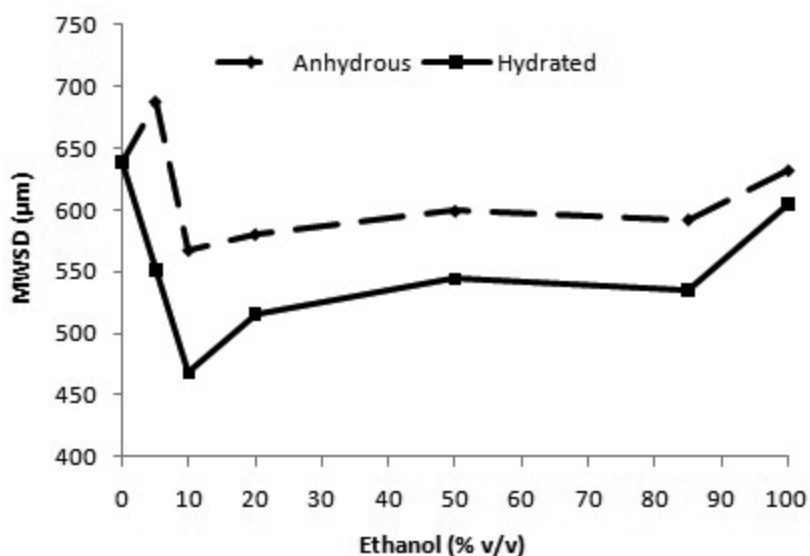
Средние диаметры пятна износа, приведенные в таблице 1, были получены как среднее значение максимальных и минимальных измерений диаметров пятна, полученного на изображениях микроскопа. Эти результаты показывают, что смазывающая способность полярной молекулы, такой как этанол, несколько лучше, чем у бензина (смеси углеводородов), и что некоторое количество воды в этаноле может улучшить его противоизносные

характеристики. Типичные значения пятна износа для коммерческих дизельных топлив составляют от 200 до 460 мкм. Лучшая смазывающая способность дизельного топлива по сравнению с бензином и этанолом может быть объяснена его более высокой вязкостью и пакетом присадок, включающих противоизносные компоненты.

#### Влияние содержания этанола на смазывающую способность смеси

В таблице 2 приведены результаты HFRR (пятно износа, пленка и коэффициент трения) для испытанных смесей этанола и бензина.

№ п/п	Топливная смесь	Безводный этанол (99,8%)			Гидратированный этанол (95,9%)		
		Пятно износа	Пленка	Коэф. трения	Пятно износа	Пленка	Коэф. трения
1.	E-5	688	22,4	0,362	551	36,4	0,320
2.	E-10	567	38,8	0,291	468	48	0,237
3.	E-20	580	32,4	0,287	515	39	0,243
4.	E-50	599	5,1	0,291	544	7	0,256
5.	E-85	592	3,4	0,274	535	6	0,269
6.	Этанол	632	3,0	0,3	605	4	0,338



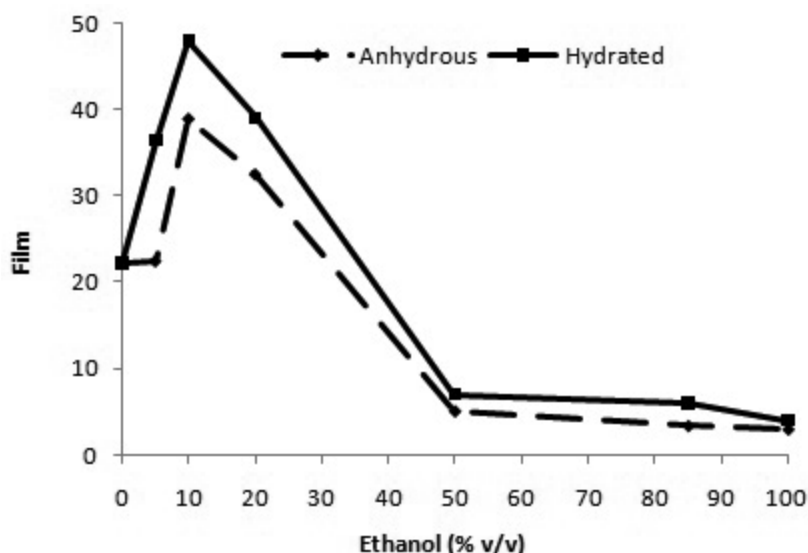
**Figure 5** The effect of ethanol content on blend MWSD

На рис. 5 показана пятна износа вариаций смесей с содержанием этанола. Для смесей, превышающих E-10 вариации пятна износа следовали аналогичной тенденции независимо от природы этанола: безводный или гидратированный. В диапазоне от 20% до 85% размеры диаметров пятна

износа проявляли незначительные колебания, всегда большие для безводных смесей этанола. Наихудшую производительность показала смесь безводного этанола E-5, с наилучшей смазывающей способностью характеристики соответствовали смеси гидратированного этанола E-10.

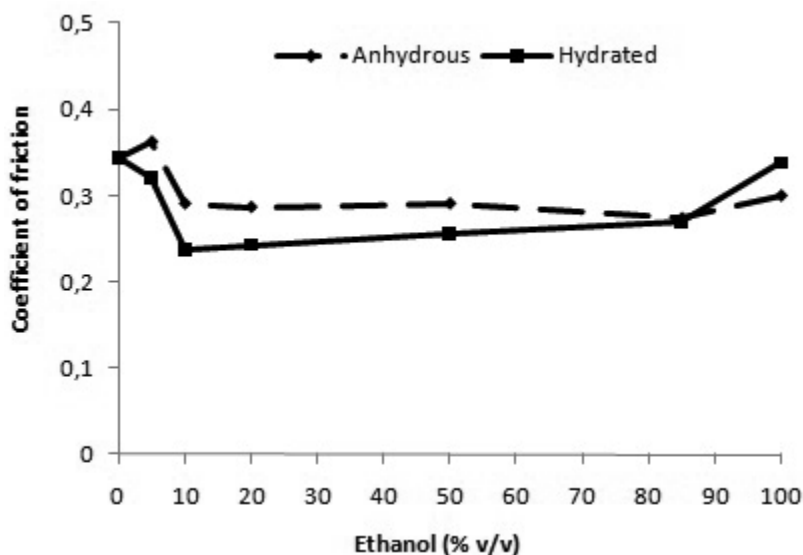
Высокий показатель пятна износа безводного этанола E-5 может быть связан с высоким давлением паров топлива азеотропа, образующегося при этой концентрации этанола. Высокая летучесть может привести к чрезмерным потерям топлива во время испытания, что отрицательно скажется на смазывающей способности топлива. Сложные молекулярные взаимодействия, возникающие в результате наличия воды в смесях, по-видимому, немного способствуют их смазывающей способности. В дополнение к сильным водородным связям, содержащимся в молекулах воды, полярность ОН-групп, содержащихся в молекулах этанола, может образовывать водородные мостики, вызывающие относительно сильные силы притяжения между ними молекулы в жидкой фазе. Несмотря на использование сходных экспериментальных условий, некоторые результаты, полученные в этом исследовании, отличаются от опубликованных Fusco и др. [8]. Цитируемые авторы сообщили о более выраженной вариации пятна износа с содержанием этанола в диапазоне E-20 к E-85. В частности, они сообщили о пятне износа для E-20 около 200 мкм, что слишком мало для топлива с низкой вязкостью без противоизносных присадок. В этом исследовании измеренные значения для смесей безводного и гидратированного этанола E-20 были следующими: 580 мкм и 515 мкм соответственно. Кроме того, Fusco и др. сообщили о сильном снижении смазывающей способности топлива с содержанием воды при этом в данном исследовании было определено незначительное снижение пятна износа с содержанием воды.





**Figure 6** The effect of ethanol content on blend fluid film trace

На рис. 6 показано изменение величины пленки жидкой фазы испытанных топлив с содержанием этанола. Это может быть химическая пленка, образованная добавками, или частичная гидродинамическая пленка, если скорость и вязкость образца достаточно высоки [16]. Низкое или близкое к нулю значение показателя пленки означает, что падение потенциала на контакте и, следовательно, контактное сопротивление очень малы, то есть между испытываемыми образцами имеет место значительный контакт металл-металл. Это обычно связано с высокой силой трения и износом. Как видно из рисунка 6, низкие пропорции этанола улучшена трассировка пленки, но для смесей, превышающих E-50, пленка сильно пострадала. Кроме того, не наблюдалось заметного влияния содержания воды на след пленки. В то время как типичные следы пленки для дизельных топлив больше 90 были зарегистрированы [16], в этой работе пленка 22 была измерена для бензина. Высокое значение показателя пленки означает, что металлические поверхности разделяются.



**Figure 7** The effect of ethanol content on blend friction coefficient

На рис. 7 показано изменение коэффициента трения с содержанием этанола для всех испытанных топлив. Высокий коэффициент трения обычно указывает на плохую смазку со значительным контактом металла с металлом и происходящим износом. В то время как типичные значения коэффициента трения для дизельных топлив были сообщены около 0,15 [16], в этой работе коэффициент трения был измерен для бензина в размере 0,34. Это можно объяснить более высокой вязкостью дизельного топлива и его пакетом присадок. В общих чертах можно сказать, что этанол несколько улучшил коэффициент трения, что соответствовало незначительному увеличению смазывающей способности. Кроме того, вода, по-видимому, не оказывала заметного влияния на коэффициент трения топлива.

## Выводы

В этой работе была измерена смазывающая способность топливных смесей этанол (гидратированного и безводного)/бензин с помощью обычного HFRR-тестера. В целом диапазон изменения среднего диаметра пятна износа был невелик среди топлива, испытанного в диапазоне от E-20 до E-85, что означает, что добавление этанола, безводного или гидратированного, не оказывает существенного влияния на смазывающую способность топливной смеси. Смазывающая способность безводных смесей этанола и бензина, по-видимому, значительно снижается при низком содержании этанола. Высокое значение пятна износа смеси безводного этанола E-5 может быть связан с тем, что при такой концентрации этанола образуется азеотроп с высоким давлением насыщенных паров. Результаты показали, что добавление

гидратированного этанола (96%) несколько улучшило смазывающую способность смеси по сравнению с добавлением безводного этанола. Что же касается бензинов которые вырабатываются по классической технологии без добавления Этилового спирта , то их противоизносные свойства находятся на критическом уровне и составляют в среднем 700-900 Микрометров по методу ASTM D6079 на приборе HFFR (при 25<sup>0</sup>C). Более высокое пятно износа, более низкие следы пленки и более высокие коэффициенты трения, полученные для всех испытанных топлив по сравнению с типичными значениями для дизельных топлив, **указывают на необходимость использования смазывающей присадки при использовании бензина или смесей этанол/бензин в новых двигателях, требующих более высоких давлений в системе впрыска топлива.**

**Все права принадлежат UAB «SCT-Lubricants»**

#### References

1. D. Margaroni. "Industrial Lubrication and Tribology". *Fuel lubricity*. Vol. 50. 1998. pp. 108-118.
2. S. Safran. *Statistical thermodynamics of surfaces, interfaces, and membranes*. Westview press. New York. 2003. pp.208-225.
3. M. Nikanjam, P. T. Henderson. *Lubricity of Low Sulfur Diesel Fuels*. SAE technical Paper. Warrendale. U.S. N. Giles (editor). 1994. pp. 743-760.
4. R. H. Barbour, D. J. Rickeard, N. G. Elliott. Understanding diesel lubricity, SAE paper 2000-01-1918. 2000. pp. 134-141.
- 5 D. P. Wei, S. Korcek, H. A. Spikes. *Comparison of the lubricity of gasoline and diesel*. SAE paper 962010. 1996. pp. 62-69.
6. H. A. Spikes, D. Wei, S. G. Korcek. "The lubricating properties of gasoline fuel". *Proceedings of Fuel Symposium*. Munich. 3-5 september 1996. pp.12-19.
7. D. P. Wei, H. A. Spikes, S. Korcek, "The lubricity of gasoline". *Tribology transactions*. Vol. 42. 1999. pp. 813-823.
8. F. Fusco, D. Katsuki, A. Sinatora. "Wear and corrosion evaluation of electric fuel pumps with ethanol/gasoline blends". *SAE paper 2005-01-2196*. 2005. pp. 356-364.
9. European norm UNE EN-590: 2004. Standard specification for Automotive fuels. Diesel. Requirements and test methods. 2004.
10. ASTM D 975: 2004 Standard specification for diesel fuel oils. 2004
11. J. G. Eleftherakis, M .J. Harrigan, X. Tao. "Development of a benchtop fuel lubricity assesment

- method”. *SAE paper 941915*. 1994. pp. 1732-1741.
12. California Air Resource Board publication. CaRFG. “(California Reformulated Gasoline) performance and compatibility test program”. *California Air Resources Board*. 1996. pp. 23-27.
13. European norm EN 228: 2008. Standard specification for Automotive fuels –unleaded petrol – Requirements and test methods. 2008.
14. European norm EN 15376:2007. Standard specification for Automotive fuels – Ethanol as a blending component for petrol - Requirements and test methods. 2007.
15. Z. Muzíková, M. Pospíšil, G. Šebor. “Volatility and phase stability of petrol blends with ethanol”. *Fuel*. Vol. 88. 2009. pp. 1351-1356.
16. M. Lapuerta, M. Contreras, J. R. Agudelo. “The lubricity of ethanol-biodiesel-diesel fuel blends”. *Energy and Fuels*. 2010. 24. 1374-1379.