

Omer Kovač, Vesna Sarvan, Danka Šikuljak

ISSN 0350-350X

GOMABN 52, 3, 207-218

Izvorni znanstveni rad / Original scientific paper

UTJECAJ BIODIZELA NA OKSIDACIJSKU STABILNOST MOTORNIH ULJA

Sažetak

S ciljem zamjene fosilnih goriva, u razvijenim zapadnim zemljama se obavljaju značajna istraživanja na uvođenju obnovljivih goriva. Najveću primjenu danas nalaze biodizel i bioetanol. Najčešće se koriste monoalkilesteri različitih masnih kiselina, koji se dobivaju iz različitih tipova prirodnih ulja i masnoća. Primjena biodizela je danas dostigla značajnu razinu. Većina tehničkih problema vezanih za njegovu upotrebu je već riješena. Međutim, u primjeni biodizela i dalje postoji niz nedostataka. Jedan od glavnih tehničkih problema, koji se javlja prilikom upotrebe biodizela je njegova sklonost ka oksidaciji, zbog koje dolazi do nastajanja kiselih produkata, produkata polimerizacije, netopljivih taloga i sedimenata koji vode ka začepljenju filtra i lošijem podmazivanju. Pored toga, tijekom rada, manja količina goriva dospijeva u karter, a s obzirom da biodizel u odnosu na klasični dizel ima znatno višu točku vrenja, dolazi do njegove akumulacije, što dovodi do ubrzane degradacije ulja, s potencijalnim utjecajem na trajnost motora. U ovom radu je ispitan utjecaj biodizela na oksidacijsku stabilnost motornih ulja. Za ocjenu oksidacijske stabilnosti ulja izazvane prisutnošću biodizela korištene su dvije metode ispitivanja IP 48 i ASTM D 2272. Rezultati ispitivanja korištenjem ovih metoda su pokazali negativan utjecaj biodizela na oksidacijsku stabilnost odabranih ulja.

Ključne riječi: biodizel, oksidacijska stabilnost, motorno ulje

1. Uvod

Kako bi se smanjila ovisnost o fosilnim gorivima, sve veći broj zemalja uvodi alternativna goriva, od kojih su najzastupljenija biodizel i bioetanol. Biodizel u usporedbi s dizelom omogućava zaštitu životne sredine, prije svega smanjeni efekt staklenika, smanjenu emisiju sumpornih oksida, čvrstih čestica i ugljičnog monoksida. Upotrebom biodizela se zamjenjuju značajne količine dizela, s obzirom da je biodizel po svojim svojstvima vrlo sličan dizelu. Obično se namješava s dizelom u koncentraciji koja ne prelazi 20 %. Težnja svih razvijenih zemalja je da se upotrebljavaju što veće količine biodizela i da se barem jednim dijelom smanji ovisnost o nafti. Biodizel je obnovljivo gorivo dobiveno procesom esterifikacije različitih tipova masnoća i metanola. Kao sirovine za esterifikaciju najčešće se

koriste biljna ulja, životinjske masti, kao i otpadne masnoće. U odnosu na dizel, biodizel pokazuje i niz nedostataka koji ograničavaju, odnosno otežavaju njegovu primjenu [1]. Glavni nedostaci biodizela su njegova lošija oksidacijska stabilnost, više vrelište, kao i nepovoljan utjecaj na brtvila. Tijekom rada motora određena količina goriva dospjeva u motorno ulje. Klasični dizel s obzirom na niže temperature vrenja ispari, dok se biodizel akumulira u motornom ulju. Prodoranjem biodizela u motorno ulje dolazi do promjene njegovih najbitnijih svojstava što se negativno odražava na obavljanje osnovnih funkcija maziva [2]. Osim toga, prisutnošću u ulju, biodizel doprinosi njegovim bržim kemijskim promjenama, što vodi skraćenju vremena zamjene ulja. Međutim, današnja motorna ulja sadrže kvalitetne inhibitore oksidacije kojima se onemogućava negativan utjecaj biodizela na oksidacijsku stabilnost ulja.

U radu su predstavljeni rezultati ispitivanja utjecaja biodizela na neke od bitnih fizikalno-kemijskih svojstava ulja, kao i rezultati ispitivanja oksidacijske stabilnosti ulja prema metodama IP 48 i ASTM D 2272 [3,4].

2. Eksperimentalni dio

2.1. Metode i materijali

Ispitivanje oksidacijske stabilnosti je provedeno s dva različita motorna ulja, a koncentracije biodizela su bile 5 %, 10 % i 20 %.

Tablica 1: Osnovne karakteristike upotrebljenih motornih ulja

	MU-1	MU-2
Kvalitetna razina	API SF/CD	ACEA A3/B4; API SL/CF; MB 229.1 VW 500 00/502 00/505 00
Viskozna gradacija	SAE 15W-40	SAE 10W-40
Viskoznost na 100 °C, [mm ² /s]	14,7	14,5
Indeks viskoznosti	130	145
Gustoća na 15 °C, [kg/m ³]	860	855
Točka paljenja, [°C]	225	230
Točka tečenja, [°C]	-24	-30

Za ispitivanje oksidacijske stabilnosti korištene su metode IP 48 i modificirana ASTM D 2272. Cilj rada je bio da se ispita utjecaj biodizela na oksidacijsku stabilnost ulja i da se ujedno procijeni mogućnost korištenja navedenih metoda za ocjenu oksidacijske stabilnosti. U tablici 2 navedeni su osnovni parametri koje propisuju ove metode.

Ispitivanja fizikalno-kemijskih karakteristika su obavljena prema normiranim metodama ispitivanja. Ocjena oksidacijske stabilnosti je obavljena na osnovi promjene viskoznosti, ukupne kiselosti i baznog broja, kao i na osnovi promjene

apsorpcije na 1710 cm^{-1} , korištenjem FT-IR spektroskopije. Osnovne fizikalno-kemijske karakteristike biodizela date su u tablici 3.

Tablica 2: Osnovni parametri metoda IP 48 i modificirane ASTM D 2272

Uvjeti testa	IP 48	Modificirana metoda ASTM D 2272'
Temperatura, °C	150	150
Trajanje, h	48	-
Prisutnost zraka/protok	zrak, 15L/h	-
Prisutnost O ₂ /tlak	-	620 kPa
Katalizator	-	bakrena žica

* bez prisutnosti vode

Tablica 3. Osnovne karakteristike biodizela

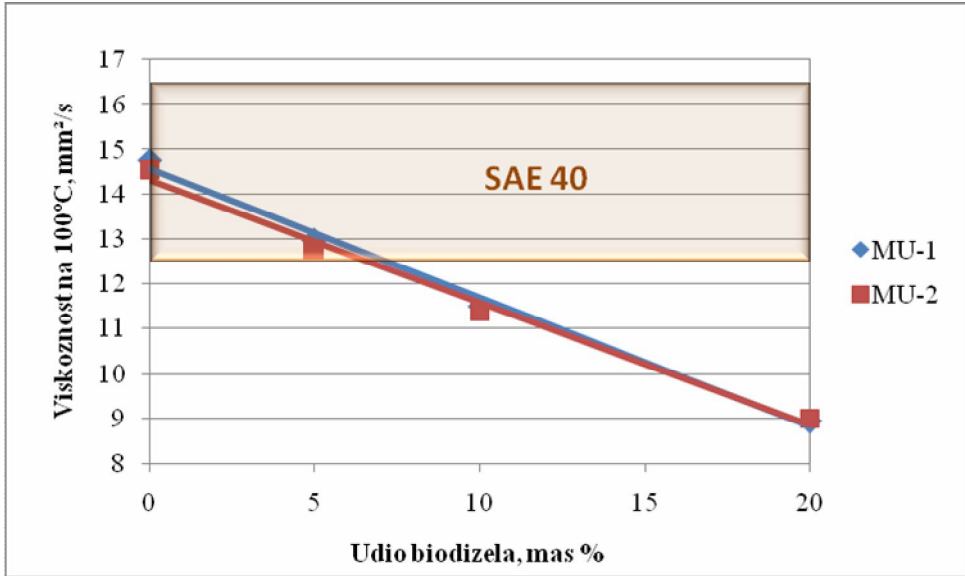
Karakteristika	Jedinice	Biodizel	Metoda
Viskoznost na 40 °C	mm ² /s	4,57	BAS ISO 3104
Točka paljenja	°C	173	ISO 2592
Sadržaj sumpora	mg/kg	68,9	ASTM D4294
Koks	%m/m	0,008	BAS ISO 6615
Cetanski indeks (CI)	-	57,1	ASTM D4737

3. Rezultati i rasprava

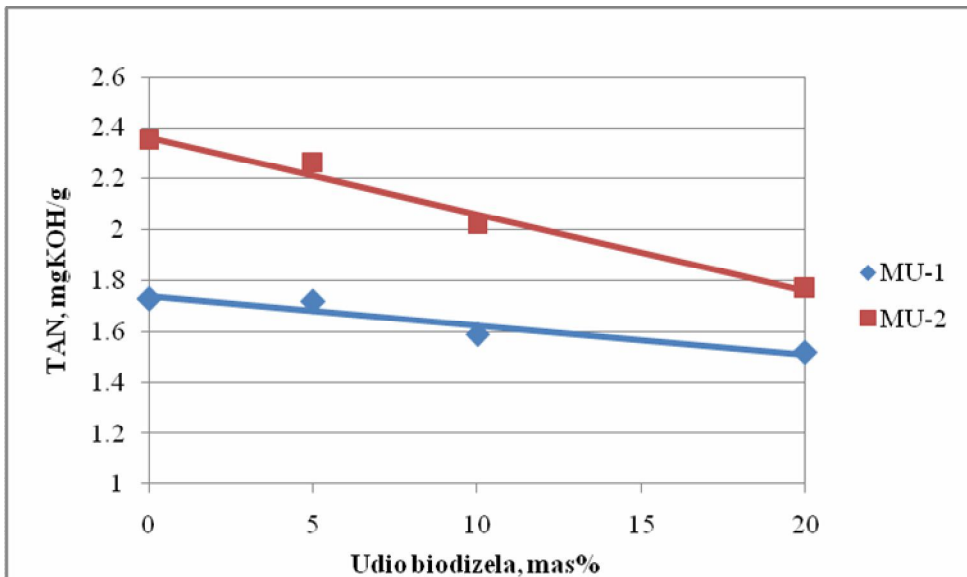
Uzorci motornih ulja MU-1 i MU-2 su namještavani s 5, 10 i 20 mas. % biodizela. Fizikalno-kemijske karakteristike ulja su dane u tablici 4 i prikazane na slikama 1-3.

Tablica 4: Osnovne karakteristike svježih uzoraka

Karakteristike	Viskoznost na 100 °C, [mm ² /s]	TAN [mg KOH/g]	TBN [mg KOH/g]
Motorno ulje / Metoda	BAS ISO 3104	ASTM D 664	BAS ISO 3771
MU-1	14,7	1,73	5,74
MU-1+ 5% biodizela	12,98	1,72	5,40
MU-1+10% biodizela	11,51	1,59	5,14
MU-1+20% biodizela	8,94	1,52	4,45
MU- 2	14,5	2,35	8,47
MU-2+5% biodizela	12,79	2,26	8,10
MU-2+10% biodizela	11,38	2,02	7,67
MU-2+20% biodizela	9,0	1,77	6,94

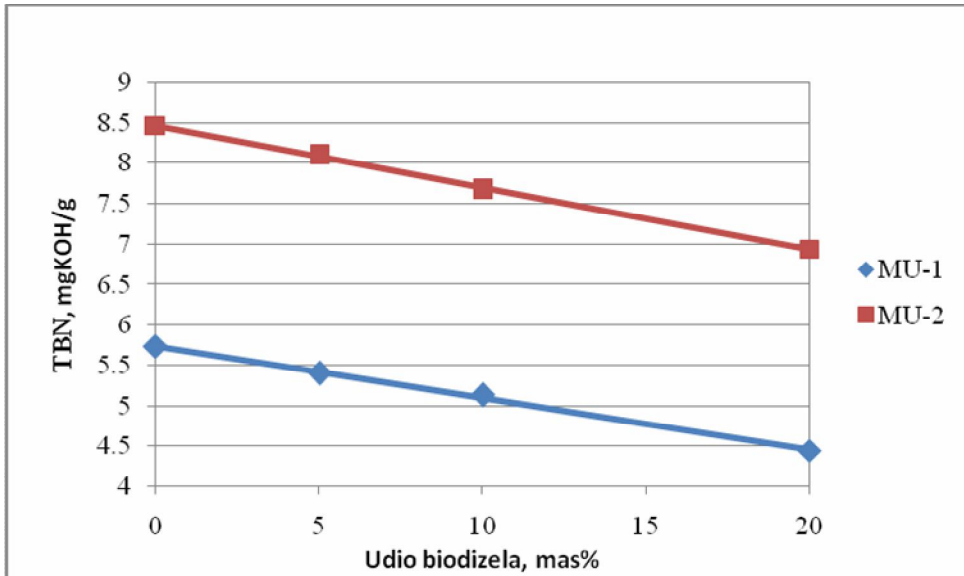


Slika 1: Pad viskoznosti zbog razrjeđenja s biodizelom



Slika 2: Promjena kiselinskog broja pri dodatku biodizela

Razrjeđenjem ulja smanjuje se ukupni djelujući potencijal motornog ulja. Međutim, s obzirom na nižu viskoznost biodizela, dolazi do značajnog smanjenja viskoznosti. Sa 10% biodizela, motorno ulje prelazi u nižu viskoznu gradaciju, što može dovesti do neodgovarajućeg podmazivanja vitalnih dijelova motora, povećanog trošenja, a samim tim i smanjenja vijeka upotrebe motora.

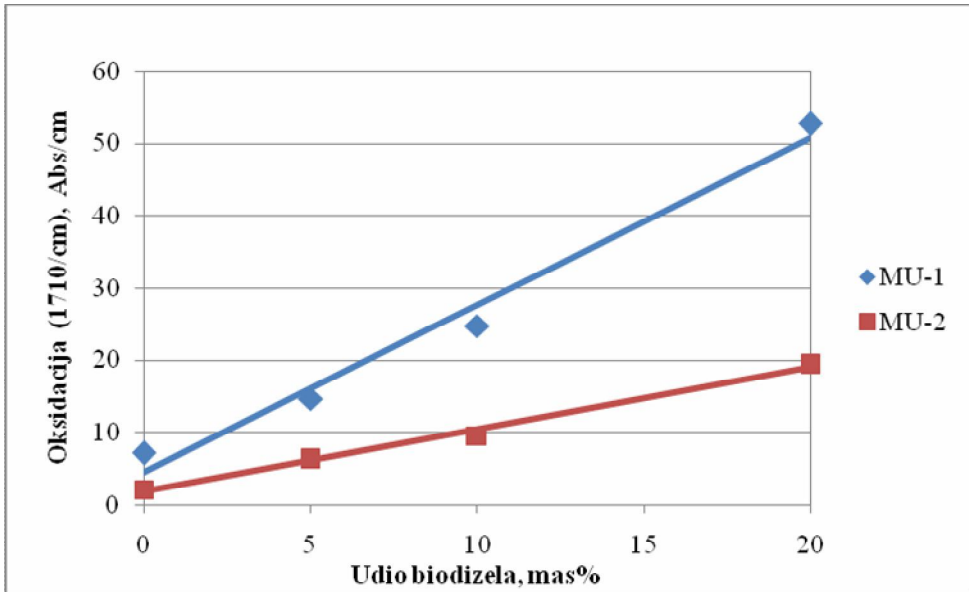


Slika 3: Promjena ukupnog baznog broja pri dodatku biodizela

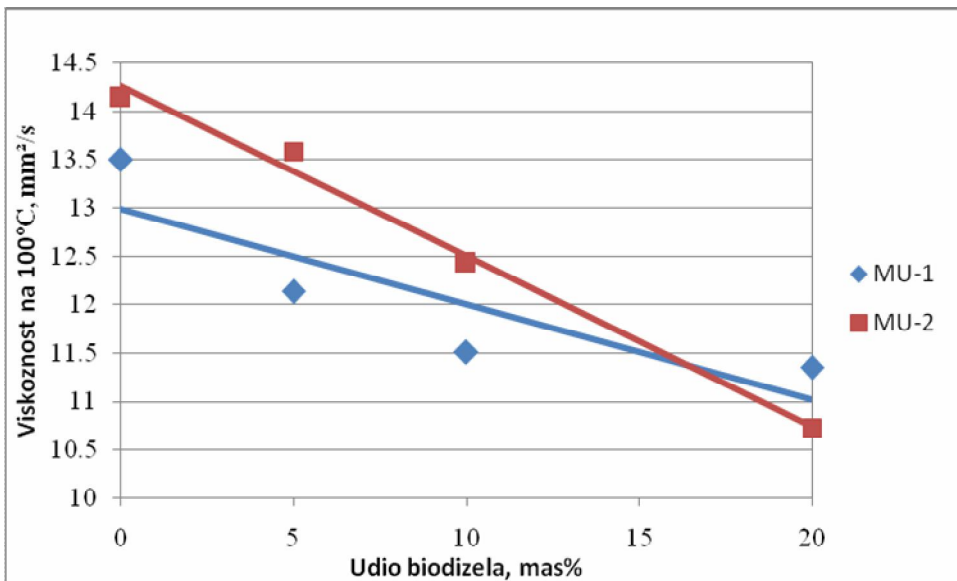
Pripremljeni uzorci ulja su podvrgnuti oksidaciji prema propisanom standardnom testu IP 48. Rezultati ispitivanja dani su u tablicama 5 i 6, kao i prikazani na slikama od 4 do 7.

Tablica 5: Količina karbonilnih spojeva nakon oksidacijskog testa IP 48

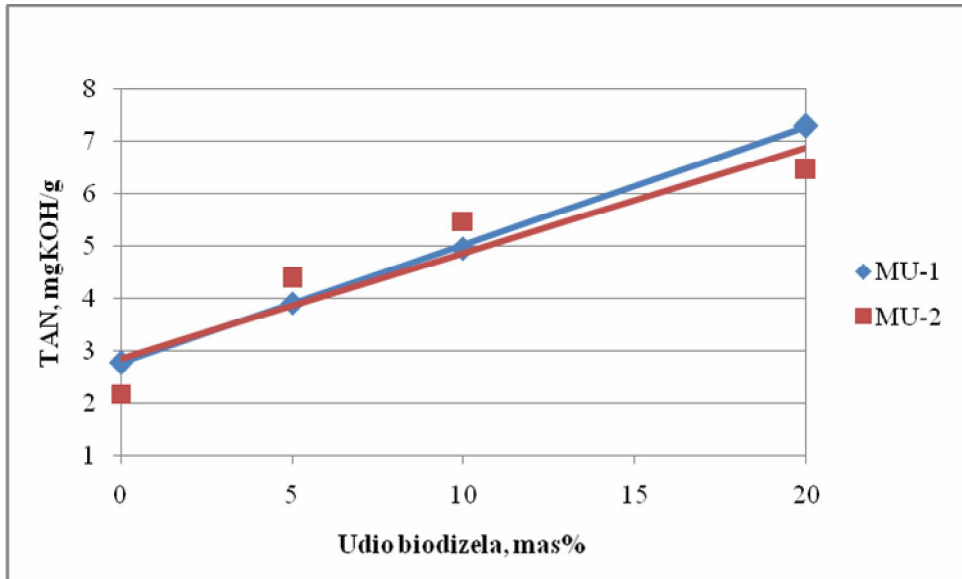
Motorno ulje	Oksidacija (1710 Abs/cm)
MU- 1	7,206
MU-1+ 5% biodizela	14,690
MU-1 +10% biodizela	24,750
MU-1+20% biodizela	52,721
MU- 2	2,153
MU-2+ 5% biodizela	6,274
MU-2+10% biodizela	9,552
MU-2+ 20% biodizela	19,339



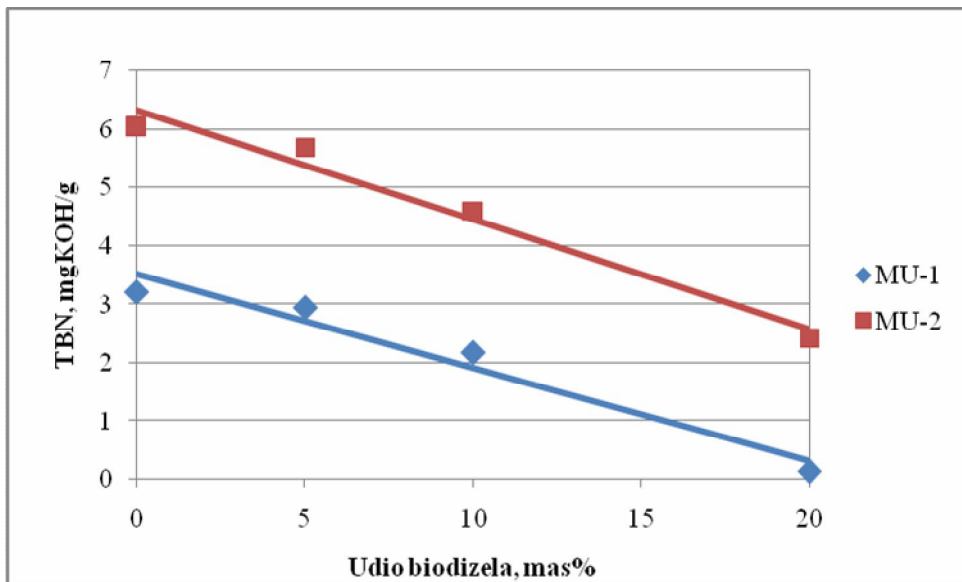
Slika 4: Ovisnost količine karbonilnih spojeva u motornom ulju o sadržaju biodizela



Slika 5: Ovisnost viskoznosti o udjelu biodizela nakon testa IP 48



Slika 6: Ovisnost ukupnog kiselnog broja o udjelu biodizela nakon oksidacijskog testa IP 48



Slika 7: Ovisnost ukupnog baznog broja o udjelu biodizela nakon oksidacijskog testa IP 48

Na osnovi dobivenih rezultata može se zaključiti slijedeće:

- porastom količine biodizela dolazi do povećanja apsorpcije na 1710 cm^{-1} , što ukazuje na značajne oksidacijske promjene.
- povećanjem koncentracije biodizela povećava se vrijednost TAN-a, što ukazuje na povećanu količinu nastalih kiselih produkata.
- rezultati pokazuju da dolazi do smanjenja vrijednosti TBN-a. Ovo je očekivano jer je zbog neutralizacije došlo do trošenja jednog dijela aditiva koji osiguravaju alkalnu rezervu.
- u odnosu na svježja ulja vrijednosti viskoznosti su mnogo više, na temelju čega se može zaključiti da je došlo do zgušnjavanja ulja produktima oksidacije i polimerizacije.
- kod motornog ulja, MU-2 sve promjene su izražene u manjem stupnju, što ukazuje na efikasnije antioksidacijsko djelovanje upotrijebljenog inhibitora oksidacije.

Tablica 6: Osnovne karakteristike uzoraka nakon oksidacijskog testa IP 48

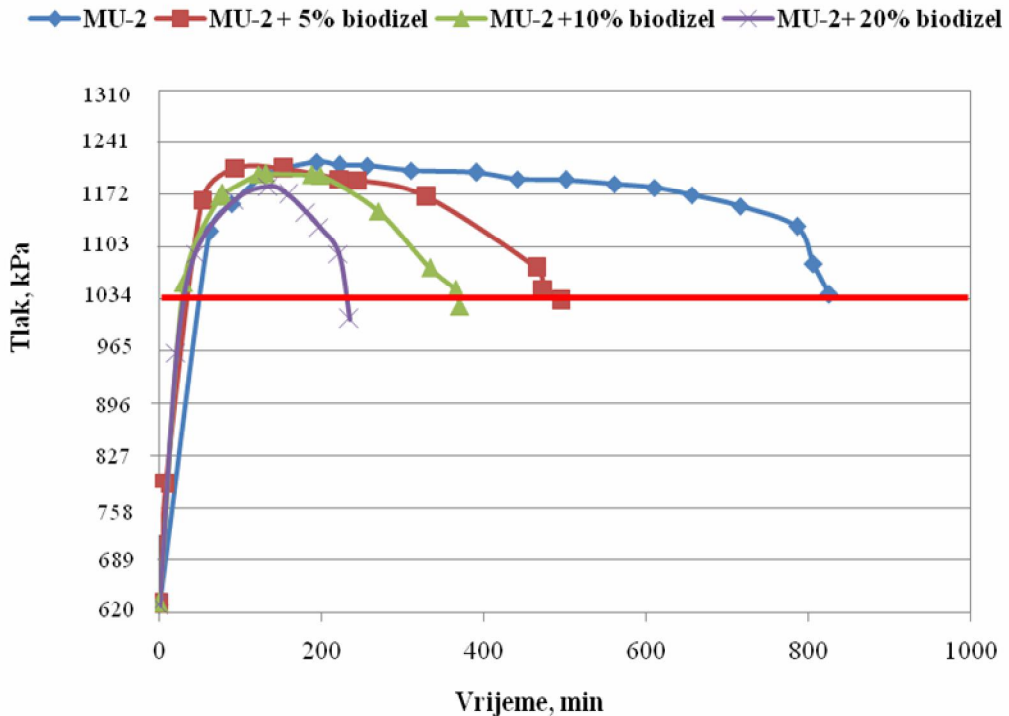
Karakteristike	Viskoznost na $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, [mm ² /s]	TAN [mg KOH/g]	TBN [mg KOH/g]
Motorno ulje / Metoda	BAS ISO 3104	ASTM D 664	BAS ISO 3771
MU-1	13,5	2,78	3,21
MU-1+ 5% biodizela	12,13	3,91	2,95
MU-1+10% biodizela	11,51	4,96	2,18
MU-1+20% biodizela	11,35	7,3	0,13
MU- 2	14,14	2,17	6,04
MU-2+5% biodizela	13,59	4,39	5,70
MU-2+10% biodizela	12,43	5,47	4,60
MU-2+20% biodizela	10,73	6,46	2,43

U drugom dijelu eksperimentalnog rada su prikazani rezultati dobiveni uz korištenje metode ASTM D 2272. Rezultati ispitivanja su dani u tablici 7 i prikazani na slikama od 8 do 11.

Tablica 7: Rezultati ispitivanja prema metodi ASTM D 2272

Karakteristike	Jedinica	MU-2 + mas. % biodizela				Metoda
		0	5	10	20	
TAN	mg KOH/g	5,5	5,7	6,0	6,5	ASTM D 664
TBN	mg KOH/g	3,7	2,5	1,8	0,6	BAS ISO 3771
Oksidacija na 1710 cm^{-1}	Abs/cm	7,4	16,7	20,5	29,5	FT-IR
RPVOT	minuta	826	495	370	235	ASTM D 2272

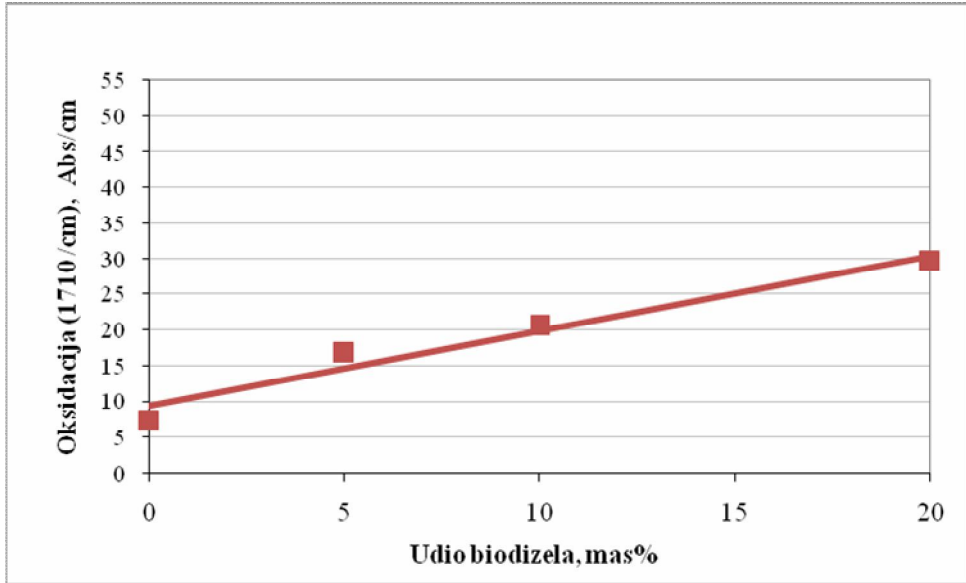
Na osnovi rezultata prikazanih na slici 8 može se konstatirati da sa povećanjem količine biodizela u ulju dolazi do značajnog smanjenja indukcijuskog razdoblja. Indukcijsko razdoblje je vrijeme od početka ispitivanja do trenutka pada tlaka od 175 kPa u odnosu na maksimalni tlak.



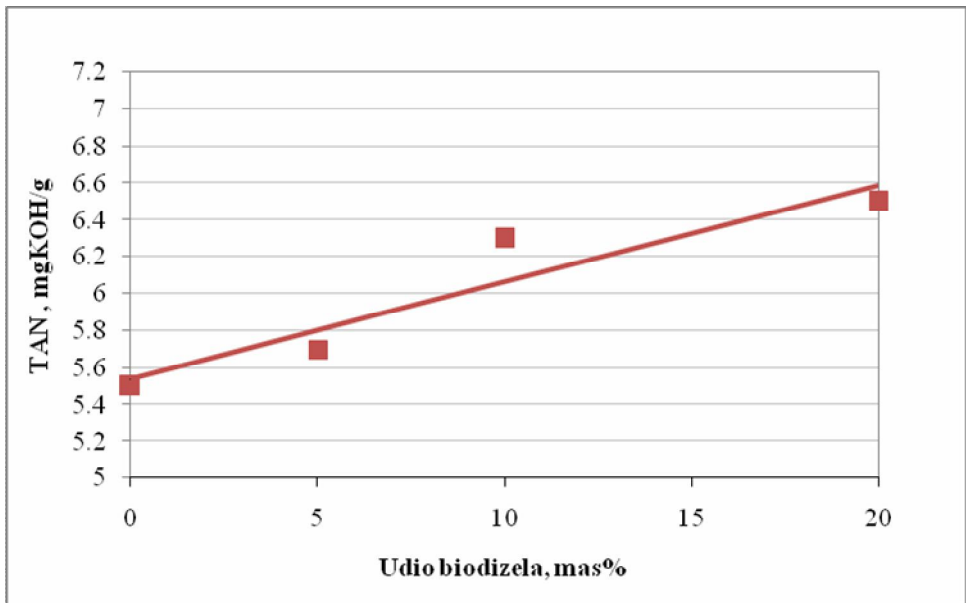
Slika 8. Oksidacijske krivulje motornog ulja MU-2 s različitim udjelom biodizela

Na slici 9 se može vidjeti da s povećanim udjelom biodizela dolazi do znatnog povećanja količine karbonilnih spojeva kod apsorpcije na 1710 cm^{-1} .

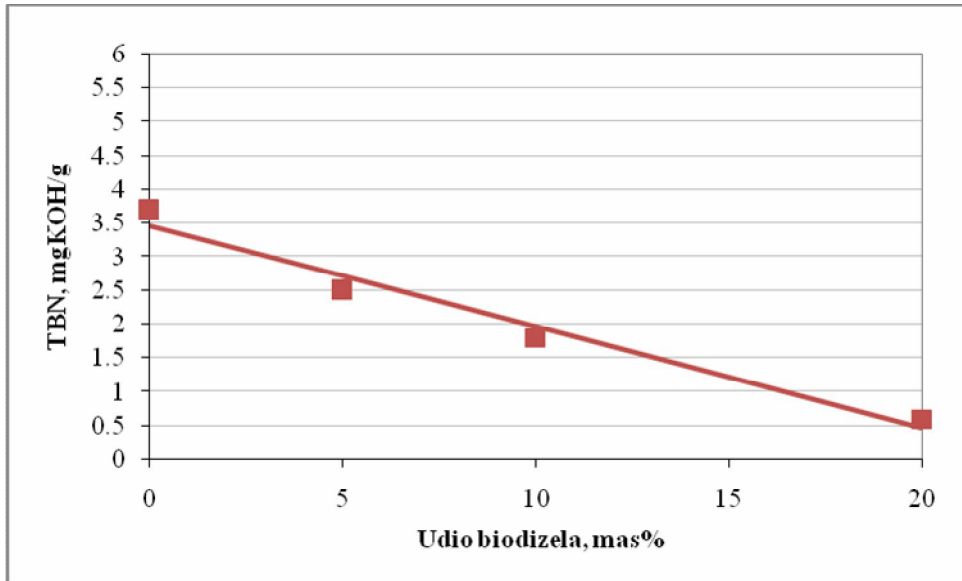
Kod ispitivanja količine nastalih produkata oksidacije izraženih preko ukupnog kiselinskog broja praktično dolazi do potpune oksidacije već kod ulja bez biodizela. Očigledno je da metoda zbog visoke temperature i značajnog katalitičkog djelovanja bakra nije selektivna i ovom metodom se ne može utvrditi utjecaj biodizela na proces oksidacije. Također vrijednosti TBN-a pokazuju da se za neutralizaciju kiselih produkata troši praktično cjelokupna količina aditiva koji osiguravaju alkalnu rezervu.



Slika 9: Ovisnost oksidacije motornog ulja MU-2 o udjelu biodizela



Slika 10: Ovisnost ukupnog kiselinskog broja o udjelu biodizela



Slika 11: Ovisnost ukupnog baznog broja o udjelu biodizela

Na osnovi ukupnih rezultata dobivenih ovom metodom može se utvrditi da biodizel utječe na ubrzanje procesa oksidacije. Međutim, metoda nije prikladna za ocjenu motornog ulja jer su uvjeti testa vrlo oštri. Do potrošnje cjelokupne količine aditiva dolazi već kod ispitivanja kod kojeg se koristi motorno ulje bez biodizela.

Zaključak

1. Prisutnost biodizela negativno utječe na kemijsku stabilnost motornih ulja.
2. Povećanjem količine biodizela dolazi do porasta količine karbonilnih spojeva.
3. Prisutnost biodizela utječe na pad ukupnog baznog broja i rast ukupnog kiselinskog broja.
4. Ulje više kvalitetne razine pokazuje manji utjecaj biodizela na oksidacijsku stabilnost.
5. Metoda IP 48 se može koristiti za ocjenu utjecaja biodizela na kemijsku stabilnost ulja, a također i za ocjenu kvalitete baznog ulja.
6. Modificirana metoda ASTM D 2272 ima preoštire ispitne zahtjeve i nije pogodna za ovu primjenu.

Literatura

1. F. MUŠTOVIĆ; *Biogoriva-proizvodnja, primjena i razvoj motornih goriva biološkog porijekla*, Sarajevo, 2011.
2. M.J. THORNTON, T.L. ALLEMAN, J. LUECKE, R.L. MC CORMICK; *Impacts of Biodiesel Fuel Blends Oil Dilution on Light-Duty Diesel Engine Operation*, SAE International Powertrains, Fuels and Lubricants Meeting, Florence, Italy, June 15–17, 2009.
3. Oxidation Test for Lubricating Oil, IP-48.
4. Standard Test Method for Oxidation Stability of Steam Turbine Oils by Rotating Pressure Vessel, ASTM D 2272-09.
5. J. ANDREW WAYNICK; *Characterization of biodiesel oxidation and oxidation products*, CRC Project No. avfl-2b, Fuels and Lubricants Technology Department, Fuels and Lubricants Research Division, Southwest Research Institute, Texas, 2005.
6. J. SADADINOVIĆ, *Organska tehnologija*, Univerzitet u Tuzli, Tuzla, 2008, p. 89-97.
7. ROBERT O. DUNN, *Effect of antioxidants on the oxidative stability of methyl soyate (biodiesel)*, Fuel Processing Technology, Peoria, SAD, 2005, p. 1071-1085.
8. H. TANG, A. WAN, S. O. SALLEY, K. Y. SIMONNG; *The Effect of Natural and Synthetic Antioxidants on the Oxidative Stability of Biodiesel*, J Am Oil Chem Soc (2008) 373-382.
9. ISO and ASTM test methods: BAS ISO 3104, BAS ISO 3771, ASTM D 664, ISO 2595, ASTM D 4294, BAS ISO 6615, ASTM D 4737.

Autori

Mr. sc. Omer Kovač, dipl. ing. tehn., Danka Šikuljak, dipl. ing. tehn.,
Vesna Sarvan, dipl. ing. tehn.;
kovac@modricaoil.com; danka@modricaoil.com; vesnas@modricaoil.com
Rafinerija ulja Modriča, Vojvode Stepe Stepanovića 49, 74480 Modriča,
Bosna i Hercegovina

Primljeno

28.9.2012.

Prihvaćeno

20.6.2013.