

Autori rada:

Mr Omer Kovač, dipl.ing.tehn; Vesna Sarvan, dipl.ing.tehn.;

Danka Šikuljak, dipl.ing.tehn.

Uticaj biodizela na oksidacionu stabilnost motornih ulja

SAŽETAK

U cilju zamjene fosilnih goriva, u razvijenim zapadnim zemljama se vrše značajna istraživanja na uvođenju obnovljivih goriva. Najveću primjenu danas nalaze biodizel i bioetanol. Najčešće se koriste monoalkilestri različitih masnih kiselina, koji se dobijaju iz različitih tipova prirodnih ulja i masnoća. Primjena biodizela je danas dostigla značajan nivo. 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, uslijed koje dolazi do nastajanja kiselih produkata, produkata polimerizacije, nerastvornih taloga i sedimenata koji vode ka začepljenju filtera i lošijem podmazivanju. Pored toga, tokom rada, manja količina goriva dopijeva u karter, a s obzirom da biodizel u odnosu na klasični dizel ima znatno višu tačku ključanja, dolazi do njegove akumulacije, što dovodi do ubrzane degradacije ulja, sa potencijalnim uticajem na trajnost motora [1]. U ovom radu je ispitan uticaj biodizela na oksidacionu stabilnost motornih ulja. Za ocjenu oksidacione stabilnosti ulja izazvane prisustvom biodizela korištene su dvije metode ispitivanja IP 48 [2] i ASTM D 2272 [3]. Rezultati ispitivanja korištenjem ovih metoda su pokazali negativan uticaj biodizela na oksidacionu stabilnost odabranih ulja.

Ključne riječi: biodizel, oksidaciona stabilnost, motorno ulje.

ABSTRACT

In order, to replace the fossil fuels, in developed Western countries are performing significant researches on the introduction of renewable fuels. Today, the highest usage have biodiesel and bioethanol. The most commonly used are mono-alkyl esters of different fatty acids, which are obtained from different types of natural oils and fats. Application of biodiesel have already reached significant level. The most of technical problems associated with his application have already been solved. However, in biodiesel application, there remain a number of failures. One of the main technical problem that appears when using biodiesel is his tendency to oxidation which results in a formation of acid products, products of polymerization, insoluble residues and sediments which leads to filter clogging and poorer lubrication. In addition, during operation, the small amount of fuel reaches in the sump and considering that biodiesel compared to conventional diesel has a significant higher boiling point, it comes to his accumulation, which leads to accelerated degradation of oil, with potential impact on engine durability [1]. In this paper is investigated the impact of biodiesel on the oxidative stability of motor oils. For evaluation of oxidative stability of oil caused by the presence of biodiesel are used two test methods IP 48 [2] and ASTM D 2272 [3]. The results of using these methods showed a negative influence of biodiesel on oxidative stability of selected motor oils.

Keywords: biodiesel, oxidation stability, motor oil.

1. UVOD

Kako bi se smanjila zavisnost od fosilnih goriva sve veći broj zemalja uvodi alternativna goriva, od kojih su najzastupljenija biodizel i bioetanol. Biodizel u poređenju sa dizelom obezbjeđuje zaštitu životne sredine, prije svega smanjeni efekat staklene bašte, smanjenu emisiju sumpornih oksida, čvrstih čestica i ugljenmonoksida.

Upotrebom biodizela se zamjenjuju značajne količine dizela, s obzirom da je biodizel po svojim svojstvima veoma sličan dizelu. Obično se namješava sa 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 zavisnost od nafte.

Biodizel je obnovljivo gorivo dobijeno 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. Glavni nedostaci biodizela su njegova lošija oksidaciona stabilnost, viša tačka ključanja, kao i nepovoljan uticaj na pojedine tipove elastomera. Tokom rada motora određena količina goriva dospijeva u motorno ulje. Klasični dizel s obzirom na niže temperature ključanja ispari, dok se biodizel akumulira u motornom ulju. Samim prodiranjem biodizela u motorno ulje dolazi do promjene njegovih najbitnijih karakteristika što se negativno odražava na vršenje osnovnih funkcija maziva [4, 5, 6].

Osim toga, prisustvom u ulju, biodizel doprinosi njegovim bržim hemijskim promjenama, što vodi skraćanju perioda zamjene ulja. Međutim, današnja motorna ulja sadrže kvalitetne inhibitore oksidacije kojima se onemogućava negativan uticaj biodizela na oksidacionu stabilnost ulja [7, 8].

U radu su predstavljeni rezultati ispitivanja uticaja biodizela na neke od bitnih fizičko-hemijskih karakteristika ulja, kao i rezultati ispitivanja oksidacione stabilnosti ulja prema metodama IP 48 i ASTM D 2272.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

Ispitivanje oksidacione stabilnosti je vršeno sa dva različita motorna ulja, a koncentracije biodizela su bile 5%, 10% i 20%.

U tabeli 1 su prikazane osnovne karakteristike motornih ulja.

*Tabela 1. Osnovne karakteristike motornih ulja
Table 1. Engine oils characteristics*

	MU-1	MU-2
Kvalitetni nivo	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, [mm²/s]	14,7	14,5
Indeks viskoznosti	130	145
Gustina na 15°C, [kg/m³]	860	855
Tačka paljenja, [°C]	225	230
Tačka tečenja, [°C]	-24	-30

Za ispitivanje oksidacione stabilnosti korištene su metode IP 48 i modifikovana ASTM D 2272. Cilj rada je bio da se ispita uticaj biodizela na oksidacionu stabilnost ulja i da se ujedno procjeni mogućnost korištenja navedenih metoda za ocjenu oksidacione stabilnosti.



Slika 1. Aparatura za metodu IP 48 i ASTM D2272
Picture 1. Aparature for methods IP 48 and ASTM D2272

U tabeli 2 su navedeni osnovni parametri koje propisuju ove metode:

Tabela 2. Osnovni parametri metoda IP 48 i MOD. ASTM D 2272
Table 2. The main parameters of the methods IP 48 and modified ASTM D 2272

Uslovi testa	IP 48	Modifikovana metoda ASTM D 2272*
Temperatura, °C	150	150
Trajanje, h	48	-
Prisustvo vazduha/protok	vazduh, 15L/h	-
Prisustvo O ₂ /pritisak	-	620 kPa
Katalizator	-	bakarna žica

* bez prisustva vode

Ispitivanja fizičko-hemijskih karakteristika su vršena prema standardnim metodama ispitivanja. Ocjena oksidacione stabilnosti je vršena na osnovu promjene viskoznosti, ukupne kiselosti i baznog broja, kao i na osnovu promjene apsorpcije na 1710 cm⁻¹, korištenjem FT-IR spektroskopije.

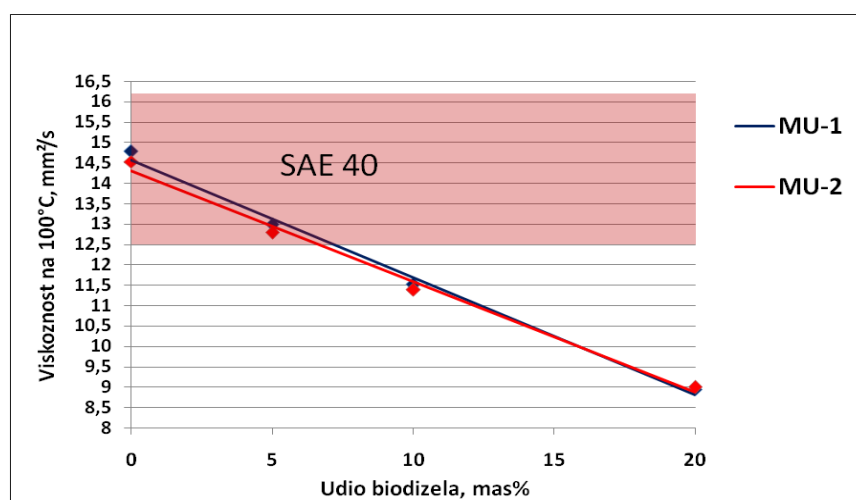
Osnovne fizičko-hemijske karakteristike biodizela date su u tabeli 3. Uzorci motornih ulja MU-1 i MU-2 su namiješani sa biodizelom u koncentraciji od 5, 10 i 20%. Fizičko-hemijske karakteristike ulja su prikazane u tabeli 4 i na dijagramima 1, 2 i 3.

Tabela 3. Osnovne karakteristike biodizela
Table 3. The main characteristics of biodiesel

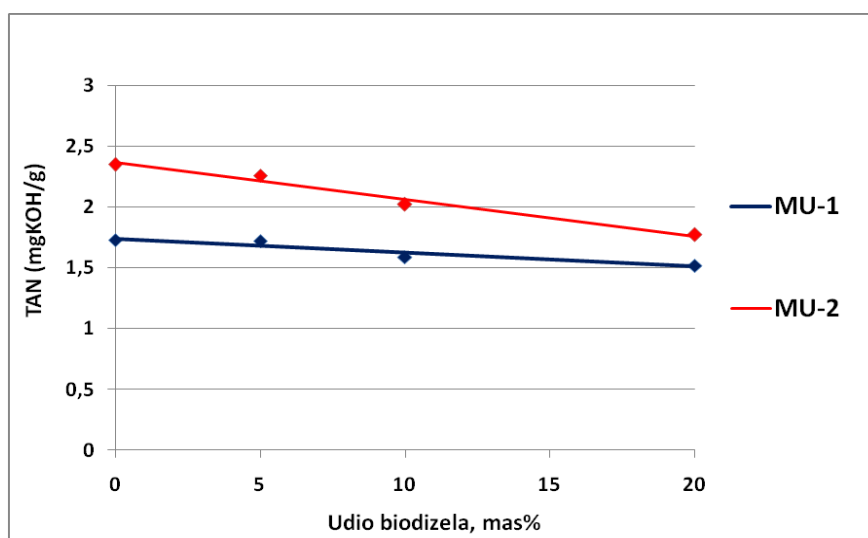
Karakteristike	Jedinice	Biodizel	Metoda
Viskoznost na 40°C	mm ² /s	4,57	BAS ISO 3104
Tačka paljenja	°C	173	ISO 2592
Sadržaj sumpora	mg/kg	68,9	ASTM D4294
Koks	%m/m	0,008	BAS ISO 6615
Cetanski index (CI)	-	57,1	ASTM D4737

Tabela 4. Osnovne karakteristike svježih uzoraka
 Table 4. The main characteristics of fresh samples

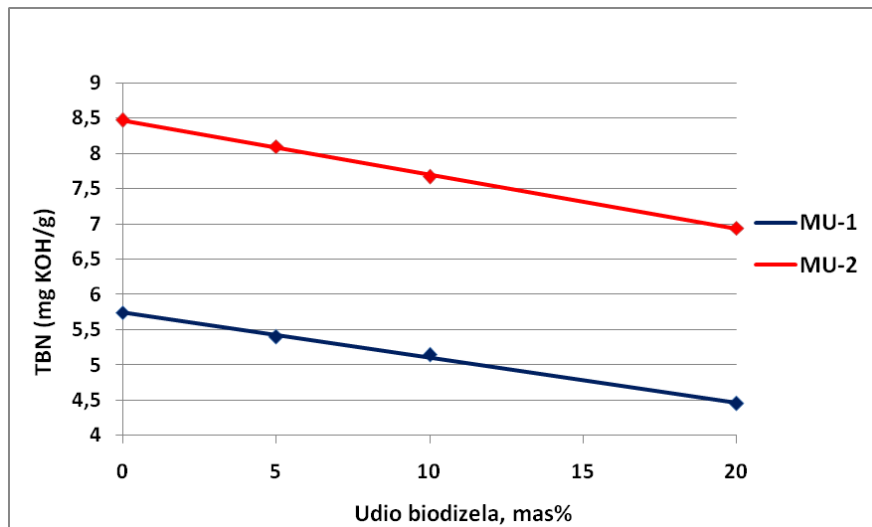
Karakteristike	Viskoznost na 100C, [mm ² /s]		TAN [mgKOH/g]	TBN [mgKOH/g]
	Metoda	BAS ISO 3104	ASTM D 664	BAS ISO 3771
Motorno ulje				
MU-1		14,7	1,73	5,74
MU-1+ 5% biodizela		12,98	1,72	5,40
MU-1+10% biodizela		11,51	1,59	5,14
MU-1+20% biodizela		8,94	1,52	4,45
MU- 2		14,5	2,35	8,47
MU-2+5% biodizela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



Dijagram 1. Pad viskoznosti uslijed razrijedenja sa biodizelom
 Diagram 1. Oil dillution with biodiesel



Dijagram 2. Promjena kiselinskog broja, pri dodatku biodizela
 Diagram 2. Change of TAN number whit biodiesel addition



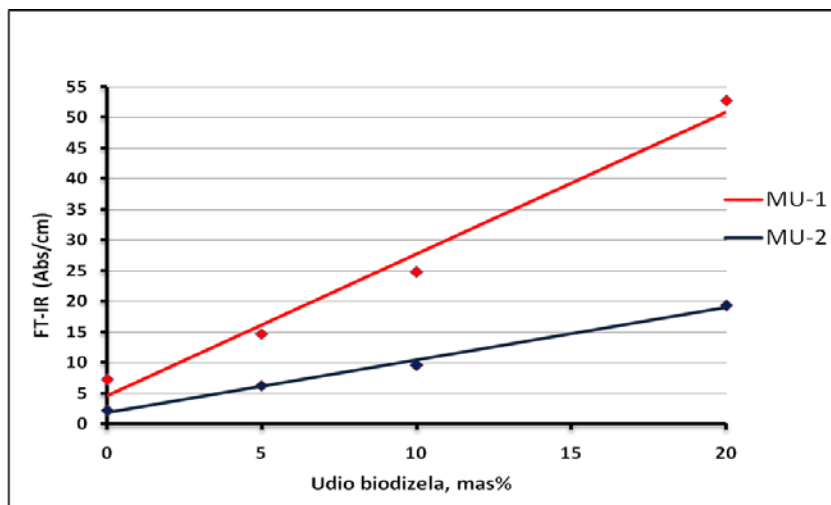
Dijagram 3. Promjena totalnog baznog broja pri dodatku biodizela
Diagram 3. Change of TBN number with biodiesel addition

Razrjeđenjem ulja smanjuje se ukupni performanski 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 neadekvatnog podmazivanja vitalnih dijelova motora, povećanog habanja, a samim tim i smanjenja vijeka upotrebe motora.

Pripremljeni uzorci ulja su podvrgnuti oksidaciji prema propisanom standardnom testu IP 48. Rezultati ispitivanja su prikazani u tabelama 5 i 6 kao i na dijagramima 4, 5, 6 i 7.

Tabela 5. Količina karbonilnih spojeva nakon oksidacionog testa IP 48
Table 5. Amount of carbonyl compounds after oxidation test IP 48

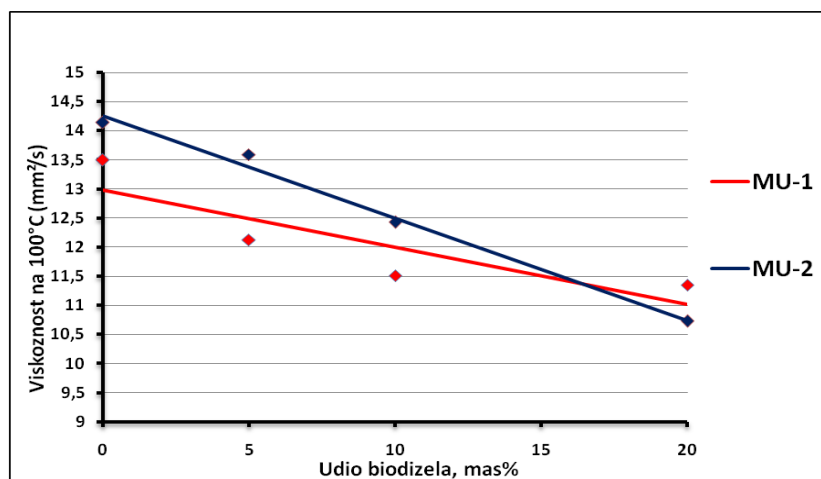
Motorno ulje	Oksidacija (1700abs/cm)
MU- 1	7,206
MU-1+ 5% biodizela	14,690
MU-1 +10% biodizela	24,750
MU-1+20% biodizela	52,721
MU- 2	2,153
MU-2+ 5% biodizela	6,274
MU-2+10% biodizela	9,552
MU-2+ 20% biodizela	19,339



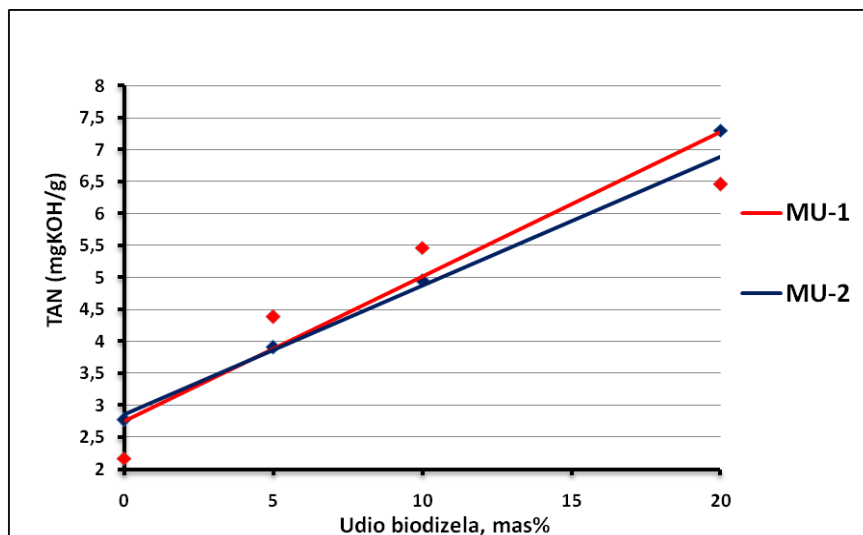
Dijagram 4. Ovisnost količine karbonilnih spojeva u motornom ulju od sadržaja biodizela
 Diagram 4. Dependence of carbonyl compounds in engine oil of biodiesel content

Tabela 6. Osnovne karakteristike uzoraka nakon oksidacionog testa IP 48
 Table 6. The main characteristics of the samples after test IP 48

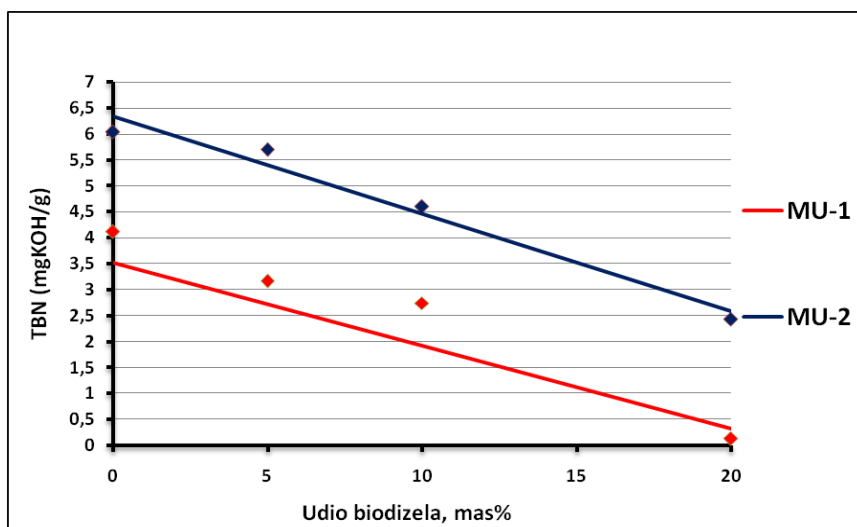
Karakteristike	Metoda	Viskoznost na 100C,	TAN	TBN
		[mm ² /s]	[mgKOH/g]	[mgKOH/g]
Motorno ulje		BAS ISO 3104	ASTM D 664	BAS ISO 3771
MU-1		13,5	2,78	3,21
MU-1+ 5% biodizela		12,13	3,91	2,95
MU-1+10% biodizela		11,51	4,96	2,18
MU-1+20% biodizela		11,35	7,3	0,13
MU- 2		14,14	2,17	6,04
MU-2+5% biodizela		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



Dijagram 5. Ovisnost viskoznosti od udjela biodizela nakon testa IP 48
 Diagram 5. Viscosity dependence of biodiesel content after test IP 48



Dijagram 6. Ovisnost ukupnog kiselinskog broja od udjela biodizela nakon oksidacionog testa IP 48
Diagram 6. Dependence of total acid number of biodiesel content after the test IP 48



Dijagram 7. Ovisnost totalnog baznog broja od udjela biodizela nakon oksidacionog testa IP 48
Diagram 7. Dependence of total base number of biodiesel content after the test IP 48

Na osnovu dobijenih rezultata može se konstatovati slijedeće:

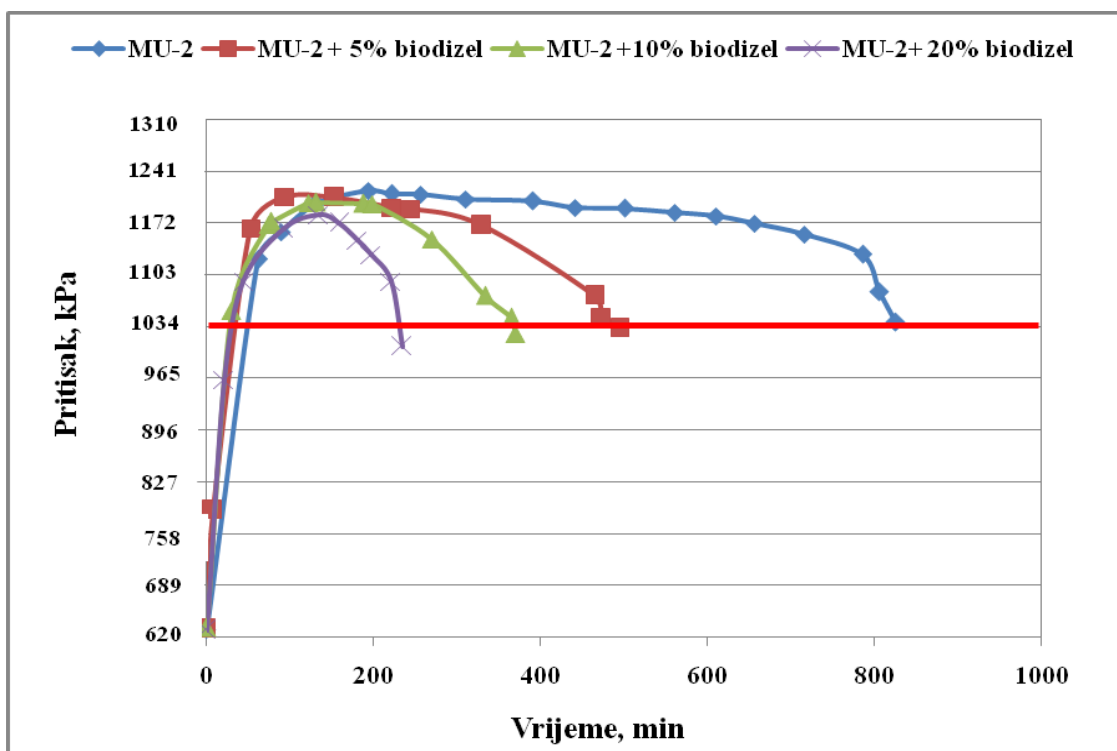
- sa porastom količine biodizela dolazi do povećanja apsorpcije na 1710 cm^{-1} , što ukazuje na značajne oksidacione promjene.
- sa povećanjem koncentracije biodizela povećava se vrijednost TAN-a, što ukazuje na povećanu količinu nastalih kiselih produkata.
- rezultati pokazuju da dolazi do smanjenja vrijednosti TBN-a. Ovo je očekivano jer je uslijed neutralizacije došlo do trošenja jednog dijela aditiva koji obezbjeđuju alkalnu rezervu.
- u odnosu na svježa ulja vrijednosti viskoznosti su mnogo više. Na osnovu toga se može zaključiti da je došlo do ugušćenja ulja produktima oksidacije i polimerizacije.

- kod motornog ulja, MU-2 sve promjene su izražene u manjem stepenu, što ukazuje na efikasnije antioksidacijsko dejstvo upotrebljenog inhibitora oksidacije.

U drugom dijelu eksperimentalnog rada su prikazani rezultati dobijeni uz korištenje metode ASTM D 2272. Rezultati ispitivanja su prikazani u tabeli 7 i dijagramima 8, 9, 10 i 11.

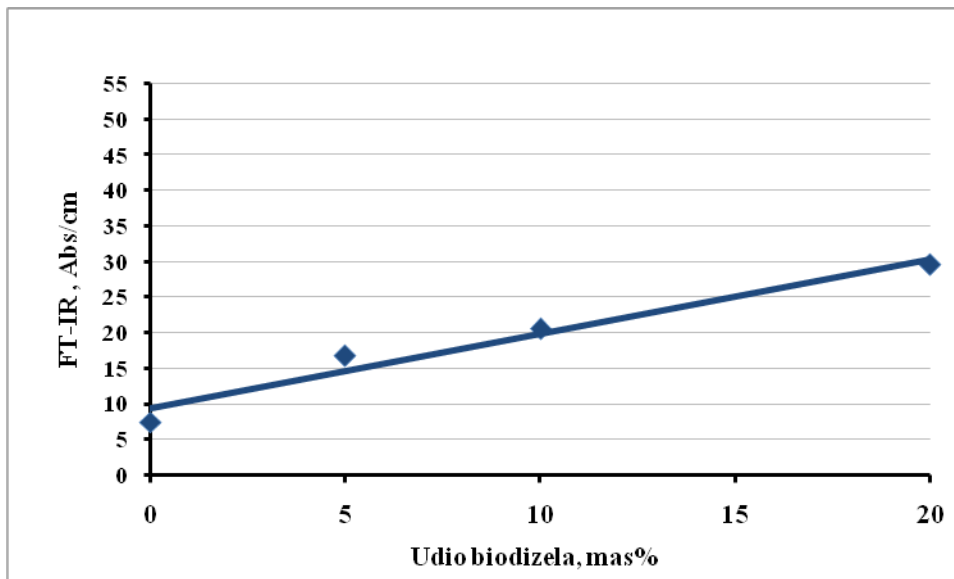
Tabela 7. Rezultati ispitivanja prema metodi ASTM D 2272
Table 7. Results obtained by the method ASTM D 2272

Karakteristike	Jedinica	MU-2 + % bidizela				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	Abs/cm	7,4	16,7	20,5	29,5	FT-IR
RPVOT	minuta	826	495	370	235	ASTM D 2272



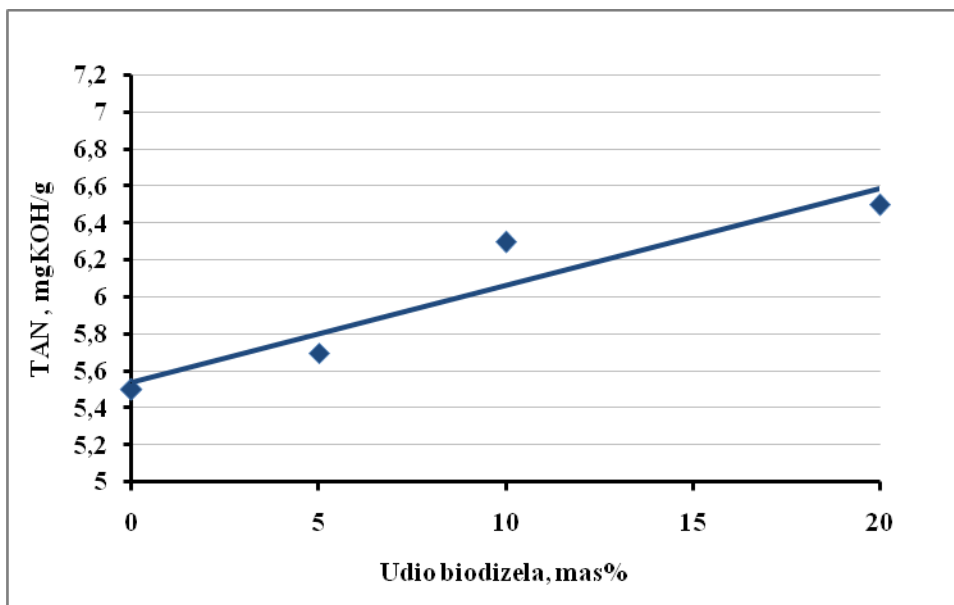
Dijagram 8. Oksidacione krive motornog ulja MU-2 sa različitim udjelom biodizela
Diagram 8. Oxidative curves of MU-2 engine oil with the different biodiesel content

Na osnovu rezultata prikazanih na dijagramu 8 može se konstatovati da sa povećanjem količine biodizela u ulju dolazi do značajnog smanjenja indukcionog perioda. Indukcioni period je vrijeme od početka ispitivanja do trenutka pada pritiska od 175 kPa u odnosu na maksimalni pritisak.

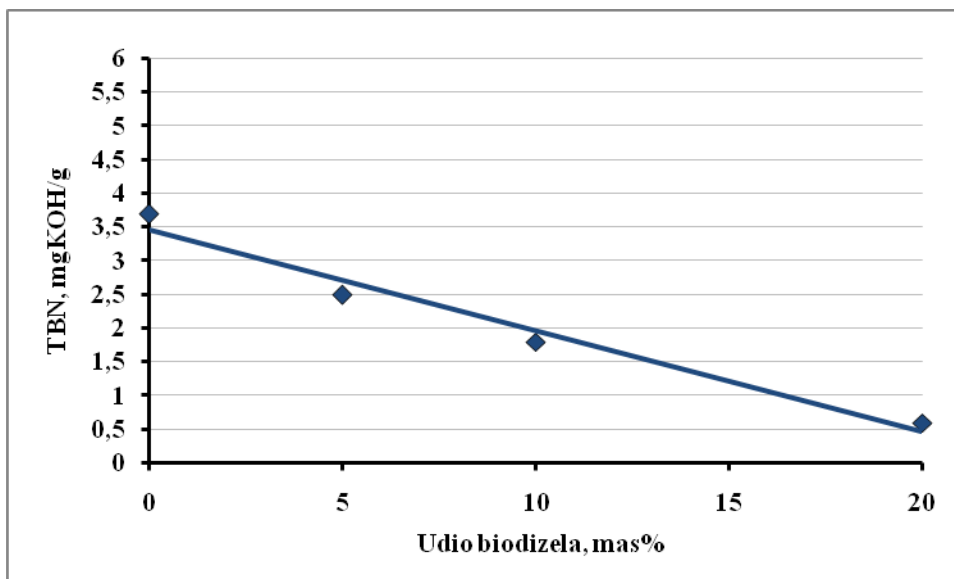


Dijagram 9. Ovisnost oksidacije motornog ulja MU-2 od udjela biodizela
Diagram 9. Dependence of MU-2 oxidation of biodiesel content

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



Dijagram 10. Ovisnost ukupnog kiselinskog broja od udjela biodizela
Diagram 10. Dependence of total acid number of biodiesel content



Dijagram 11. Ovisnost totalnog baznog broja od udjela biodizela
Diagram 11. Dependence of total base number of biodiesel content

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 uticaj biodizela na proces oksidacije. Takođe, vrijednosti TBN-a pokazuju da se za neutralizaciju kiselih produkata troši praktično cjelokupna količina aditiva koji obezbjeđuju alkalnu rezervu.

Na osnovu sveukupnih rezultata dobijenih ovom metodom može se utvrditi da biodizel utiče na ubrzanje procesa oksidacije. Međutim metoda nije prikladna za ocjenu motornog ulja jer su uslovi testa veoma oštri. Do potrošnje cjelokupne količine aditiva dolazi već kod ispitivanja kod koga se koristi motorno ulje bez biodizela.

Zaključak:

1. Prisustvo biodizela negativno utiče na hemijsku stabilnost motornih ulja.
2. Sa povećanjem količine biodizela dolazi do porasta količine karbonilnih spojeva.
3. Prisustvo biodizela utiče na pad totalnog baznog broja i rast ukupnog kiselinskog broja.
4. Ulje višeg kvalitetnog nivoa pokazuje manji uticaj biodizela na oksidacionu stabilnost.
5. Metoda IP 48 se može koristiti za ocjenu uticaja biodizela na hemijsku stabilnost ulja a takođe i za ocjenu kvaliteta 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. Oxidation Test for lubricating oil, IP-48
3. Standard Test Method for Oxidation Stability of Steam Turbine Oils by Rotating Pressure Vessel – ASTM D 2272-09
4. M.J. Thornton, T.L. Alleman, J. Luecke, and R.L. McCormick; *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
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, Str.89-97
7. Robert O. Dunn; *Effect of antioxidants on the oxidative stability of methyl soyate (biodiesel)*, Fuel Processing Technology, Peoria, SAD, 2005 Str. 1071-1085
8. Haiying Tang, Anfeng Wan, Steven O. Salley, K. Y. Simon Ng; *The Effect of Natural and Synthetic Antioxidants on the Oxidative Stability of Biodiesel*, J Am Oil Chem Soc (2008), Str. 373-382
9. Ostale ISO i ASTM metode ispitivanja.