

UTICAJ BIODIZELA NA KVALITET MOTORNIH ULJA

Omer Kovač, Danka Šikuljak, Vesna Sarvan, Tamara Evđić
Rafinerija ulja Modriča, Vojvode Stepe 49, Modriča
danka@modricaoil.com

SAŽETAK

U cilju smanjenja zavisnosti od upotrebe fosilnih goriva, kao i što bolje zaštite okoline uvodi se niz alternativnih goriva i to prvenstveno iz obnovljivih izvora. Danas se u industrijski razvijenim zemljama sve više koriste biodizel i bioetanol. Osim prednosti, biodizel pokazuje i neke nedostatke koji su uočeni njegovom primjenom. Za razliku od klasičnog dizela, biodizel se akumulira u karтеру vozila. Prisustvo biodizela negativno utiče na kvalitet motornog ulja i to prije svega na oksidacionu stabilnost. Produkti oksidacije i polimerizacije izazivaju povećano nastajanje lakova i taloga, pogoršanje niskotemperaturnih osobina ulja, a takođe doprinose pojačanoj koroziji i to prije svega obojenih metala.

U ovom radu je ispitan uticaj biodizela na kvalitet motornih ulja. Za ispitivanje su korištena savremena motorna ulja SHPD kvalitetnog nivoa, koja ispunjavaju najoštrije specifikacije i zahtijevе proizvođača motora i vozila. Ispitivanje je vršeno prema metodi ASTM D6594. U toku rada je praćen uticaj stepena razrjeđenja biodizelom na promjenu fizičko-hemijskih karakteristika motornih ulja, i to kroz praćenje prisustva kiselih spojeva, pada vrijednosti TBN-a, porasta TAN-a i sl. Takođe, praćen je uticaj biodizela na stepen korozivnosti metala i legura izražen preko stepena korozije i količine bakra, olova, kalaja prisutnih u motornom ulju.

Ključne riječi: biodizel, motorno ulje, oksidaciona stabilnost, korozija.

INFLUENCE OF BIODIESEL ON THE QUALITY OF ENGINE OILS

Omer Kovač, Danka Šikuljak, Vesna Sarvan, Tamara Evđić
Oil refinery Modriča, Vojvode Stepe 49, Modriča
danka@modricaoil.com

ABSTRACT

To reduce dependence on the fossil fuels and improve protection of the environment are introduced a number of alternative fuels, primarily from renewable sources. Today, the industrialized countries increasingly use biodiesel and bioethanol. Besides advantages, biodiesel shows some deficiencies which are noted by its application. Unlike conventional diesel, biodiesel is accumulated in the sump of vehicles. The presence of biodiesel has negative influence on the quality of engine oil, primarily on oxidative stability. Products of oxidation and polymerization cause the formation of varnish and sludge, deterioration of the low temperature properties of the oil and also increase corrosion at first of all non-ferrous metals.

In this paper is tested influence of biodiesel on the quality of engine oils. For testing are used modern engine oils of SHPD quality level. The test was performed according to method ASTM D6594. During the research is monitored influence of dilution by biodiesel on physical and chemical properties of engine oils by monitoring the presence of acidic compounds, decreasing of TBN, increasing of TAN, etc. Also, it was monitored influence of biodiesel on the degree of corrosivity of metals and alloy expressed by the quantity of copper, lead and tin present in the engine oil.

Key words: biodiesel, engine oil, oxidative stability, corrosion.

1. UVOD

Posljednjih godina, u razvijenim zemljama, značajni napori su usmjereni na zamjenu fosilnih goriva biodizelom, tj.gorivom dobijenim iz obnovljivih izvora energije. Biodizel se sastoji od metal estara viših masnih kiselina, dobijenih procesom transesterifikacije masnoća biljnog i životinjskog porijekla. Primjena biodizela, u poređenju sa fosilnim dizelom, obezbjeđuje smanjenje efekta staklene bašte, smanjenu emisiju sumpornih oksida, čvrstih čestica i ugljenmonoksida [1,2]. Međutim, postoji i niz potencijalnih problema koji se mogu javiti kod upotrebe biodizela. Mješavine biodizela i goriva mogu dovesti do pojave problema u sistemu za gorivo, kao što su stvaranje naslaga na injektorima i pojava korozije. Pored toga, biodizel ima negativan uticaj i na svojstva motornog ulja. Zbog visoke tačke ključanja dolazi do njegove akumulacije u karтеру motora, što vodi ka razrijeđenju motornog ulja. Posljedice razrijeđenja su skraćenje perioda zamjene ulja, pogoršanje svojstava podmazivanja zbog smanjenih performansi ulja i koncentracije aditiva, te neželjene hemijske promjene u ulju koje mogu dovesti čak i do ekstremnih oštećenja na motoru. Pored toga, biodizel doprinosi povećanoj koroziji obojenih metala, kao što su bakar, bronza, kalaj, olovo i njihovih legura [3,4,5].

U radu su predstavljeni rezultati ispitivanja uticaja biodizela na kvalitet motornih ulja, kroz promjenu njihovih fizičko-hemijskih karakteristika. Pored toga, praćen je i uticaj biodizela na korozivnost metala i legura, prema metodi ASTM D 6594.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Metode i materijali

Ispitivanje kvaliteta motornih ulja je vršeno sa dva ulja različitih kvalitetnih nivoa, a korištene koncentracije biodizela su bile 0%, 5%, 10%, 15% i 20%.

U tabeli 1 su prikazane osnovne karakteristike motornih ulja.

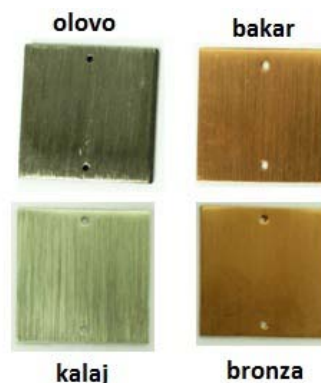
Tabela 1. Osnovne karakteristike motornih ulja
Table 1. The main characteristics of engine oils

	MU-1	MU-2
Kvalitetni nivo	API CI-4/CF/SL; ACEA E7/E5/E3/A3/B4 MB 228.3/229.1;	API CJ-4/CI-4+/CI-4; ACEA E9/E7; MB 228.31/228.3;
Viskozna gradacija	SAE 15W-40	SAE 15W-40
Viskoznost na 100°C, [mm²/s]	14,39	14,84
Indeks viskoznosti	150	145
Gustina na 15°C, [kg/m³]	857,5	861,7
Tačka paljenja, [°C]	240	242
Tačka tečenja, [°C]	-24	-24

Cilj rada je bio da se ispita uticaj biodizela na oksidacionu stabilnost motornih ulja, kao i njegova sklonost ka pojavi korozije na metalima i legurama koji se najčešće koriste za izradu ležaja (olovo, bakar, kalaj i bronza). Za navedena ispitivanja korištena je metoda ASTM D 6594 - High Temperature Corrosion Bench Test (HTCBT) [6]. Uslovi testa su sledeći: trajanje testa 168 sati, temperatura testa 135°C i protok vazduha od 5L/h. Imajući u vidu da se u posudi za testiranje (slika 1) nalaze i pločice metala (bakar, olovo, kalaj) (slika 2) koje djeluju katalitički pri ovim uslovima, dolazi do termičke i oksidacione razgradnje ulja, pri čemu se stvaraju kiseli i korozivni produkti.



Slika 1. Aparatura za metodu ASTM D 6594
Figure 1. Apparatus for the method ASTM D 6594



Slika 2. Metalne pločice
Figure 2. Metal plates

Ispitivanja fizičko-hemijskih karakteristika su vršena prema standardnim metodama ispitivanja. [7]. Ocjena oksidacione stabilnosti je vršena na osnovu promjene viskoznosti, ukupne kiselosti i baznog broja, kao i na osnovu promjene apsorpcije na 1710 cm⁻¹ (FT-IR spektroskopija). Osim toga praćena je i promjena koncentracije metala u ulju, stepen korozije na pločicama, kao i gubitak ulja.

Osnovne fizičko-hemijske karakteristike biodizela korištenog za ispitivanje su date u tabeli 2. Uzorci motornih ulja MU-1 i MU-2 su namiješani sa biodizelom u koncentracijama od 0, 5, 10, 15 i 20%. Fizičko-hemijske karakteristike ulja su prikazane u tabeli 3.

Tabela 2. Osnovne karakteristike biodizela
Table 2. The main characteristics of biodiesel

Karakteristike	Jedinice	Biodizel	Metoda
Viskoznost na 40°C	mm ² /s	4,12	BAS ISO 3104
Tačka paljenja	°C	137	ISO 2592
Sadržaj sumpora	mg/kg	<10	ASTM D4294
Koks	%m/m	0	BAS ISO 6615
Cetanski index (CI)	-	57,1	ASTM D4737

Tabela 3. Osnovne karakteristike svježih uzoraka
Table 3. The main characteristics of fresh oils

Karakteristike		Viskoznost na 100C, [mm ² /s]	TAN [mgKOH/g]	TBN [mgKOH/g]
Motorno ulje	Metoda	BAS ISO 3104	ASTM D 664	BAS ISO 3771
MU-1		14,39	3,12	10,62
MU-1+ 5% biodizela		13,33	2,78	10,26
MU-1+10% biodizela		11,56	2,56	10,43
MU-1 +15% biodizela		10,20	2,55	10,50
MU-1+20% biodizela		8,96	2,29	9,11
MU- 2		14,84	2,51	7,98
MU-2+5% biodizela		12,83	2,53	7,74
MU-2+10% biodizela		11,15	2,55	7,62
MU-2+15% biodizela		9,86	2,45	7,29
MU-2+20% biodizela		8,64	1,91	6,96

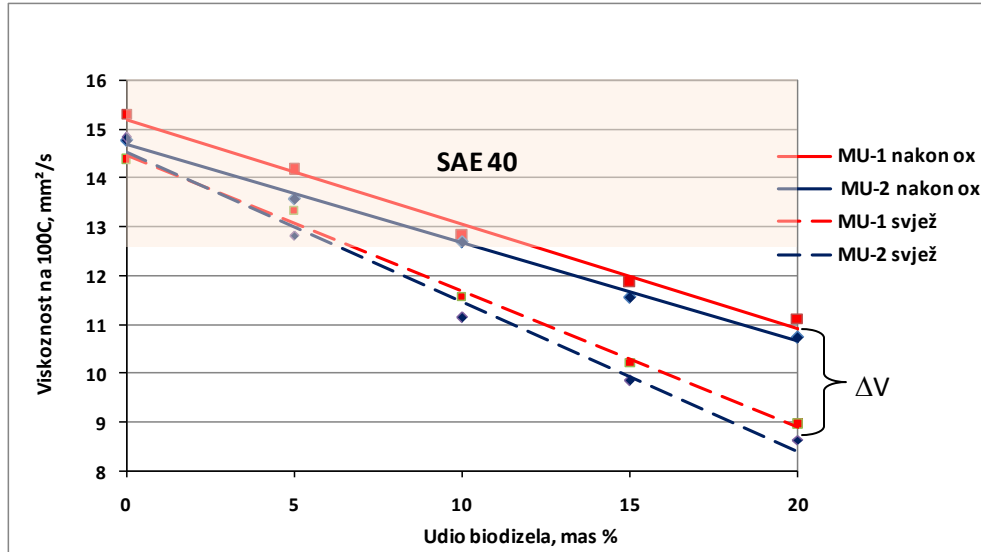
2.2.Rezultati i rasprava - hemijske promjene

Pripremljeni uzorci ulja su podvrgnuti oksidaciji prema propisanom standardnom testu ASTM D 6594. Rezultati ispitivanja su prikazani u tabeli 4.

Tabela 4. Osnovne karakteristike uzoraka ulja nakon oksidacionog testa ASTM D 6594
Table 4. The main characteristics of oils after oxidation test

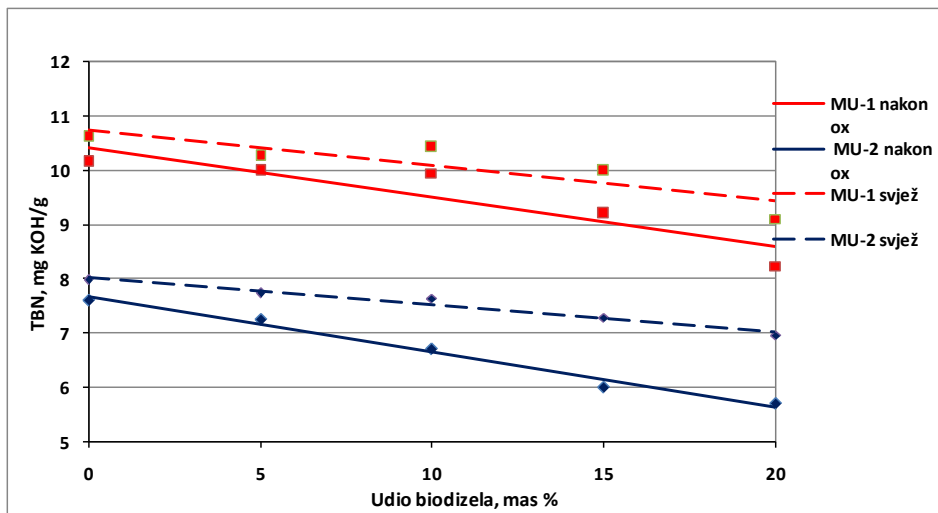
Karakteristike		Viskoznost na 100C, [mm ² /s]	TAN [mgKOH/g]	TBN [mgKOH/g]	Oksidacija Abs/cm
Motorno ulje	Metoda	BAS ISO 3104	ASTM D 664	BAS ISO 3771	FTIR (1700cm ⁻¹)
MU-1		15,32	2,47	10,15	0
MU-1+ 5% biodizela		14,16	2,71	11,28	3,632
MU-1+10% biodizela		12,81	3,89	9,95	9,641
MU-1 +15% biodizela		11,86	4,95	9,21	22,430
MU-1+20% biodizela		11,13	5,50	8,24	31,281
MU- 2		14,76	2,35	7,61	2,399
MU-2+5% biodizela		13,59	2,38	7,25	4,118
MU-2+10% biodizela		12,68	3,89	6,71	8,563
MU-2+15% biodizela		11,55	4,53	6,01	15,796
MU-2+20% biodizela		10,74	5,13	5,69	26,097

Na dijagramu 1 su prikazani rezultati ispitivanja viskoznosti, kao i granične vrijednosti viskoznosti za gradaciju SAE 40 (12, 5 do 16,3 mm²/s).



Dijagram 1. Zavisnost viskoznosti od udjela biodizela
Diagram 1. Viscosity dependence of biodiesel content

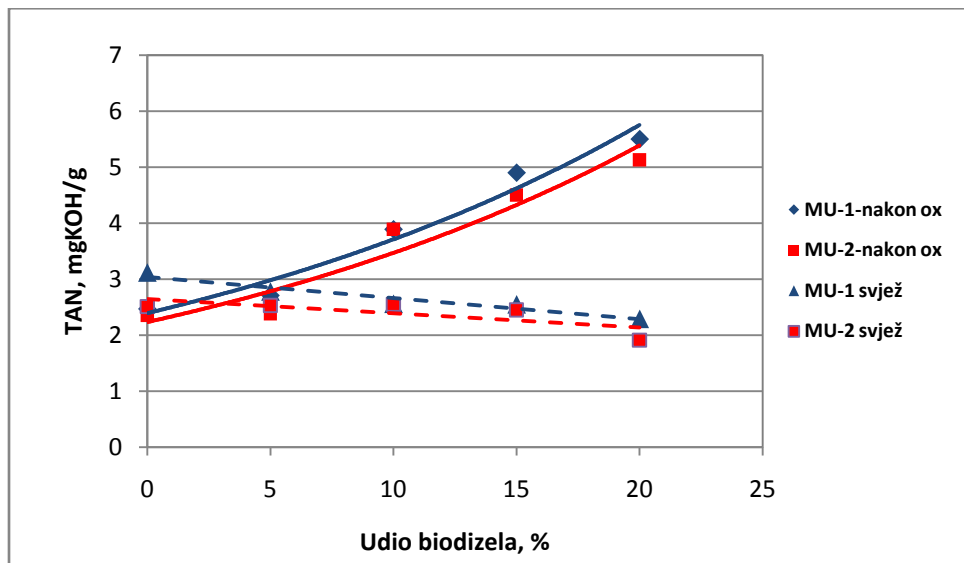
Sa povećanjem udjela biodizela u ulju dolazi do pada vrijednosti viskoznosti, te ulje prelazi u nižu viskozitetnu gradaciju. Takođe, sa dijagrama se uočava i porast viskoznosti ulja nakon testa oksidacije u odnosu na svježe ulje. Ovo je posljedica nastajanja oksidacije i polimerizacije. Sa povećanjem biodizela povećava se razlika u viskoznosti ($\Delta V = V_2 - V_1$; V_2 - viskoznost nakon oksidacije, V_1 - viskoznost svježeg uzorka). Na dijagramu 2 je prikazan uticaj razrijeđenja biodizelom na vrijednost TBN-a, tj ukupnog baznog broja.



Dijagram 2. Zavisnost totalnog baznog broja od udjela biodizela
Diagram 2. Dependence of total base number of biodiesel content

Sa razrijeđenjem ulja došlo je do pada vrijednosti TBN-a. Vrijednosti TBN-a uzoraka ulja nakon oksidacije pokazuju još niže vrijednosti s obzirom da je došlo do trošenja dijela alkalnih rezervi na neutralizaciju kiselih produkata nastalih uslijed hemijske degradacije ulja. Kod većih koncentracija biodizela je veći pad TBN-a.

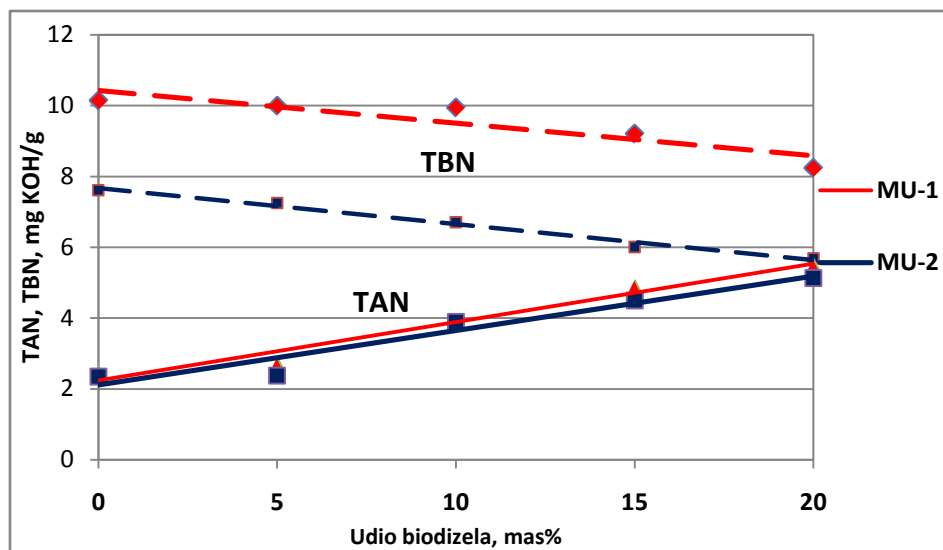
Sa povećanjem količine biodizela u svježim uzorcima ulja došlo je do pada vrijednosti TAN-a, tj ukupnog kiselinskog broja, kako je i prikazano na dijagramu 3.



Dijagram 3. Zavisnost ukupnog kiselinskog broja od udjela biodizela
Diagram 3. Dependence of total acid number on biodiesel content

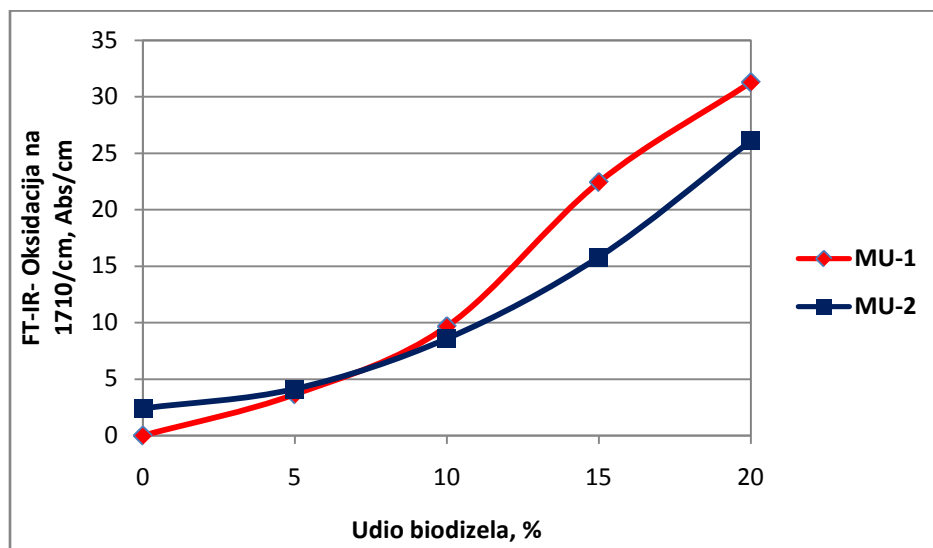
Međutim, nakon oksidacije uočava se porast TAN-a, što ukazuje na hemijske promjene ulja koje se događaju tokom oksidacije. Sa povećanjem koncentracije dolazi do značajnog eksponencijalnog porasta TAN-a.

Povećanje vrijednosti TAN-a ukazuje na nepoželjne oksidacijom izazvane promjene ulja kao i na prisutnost kiselih produkata.

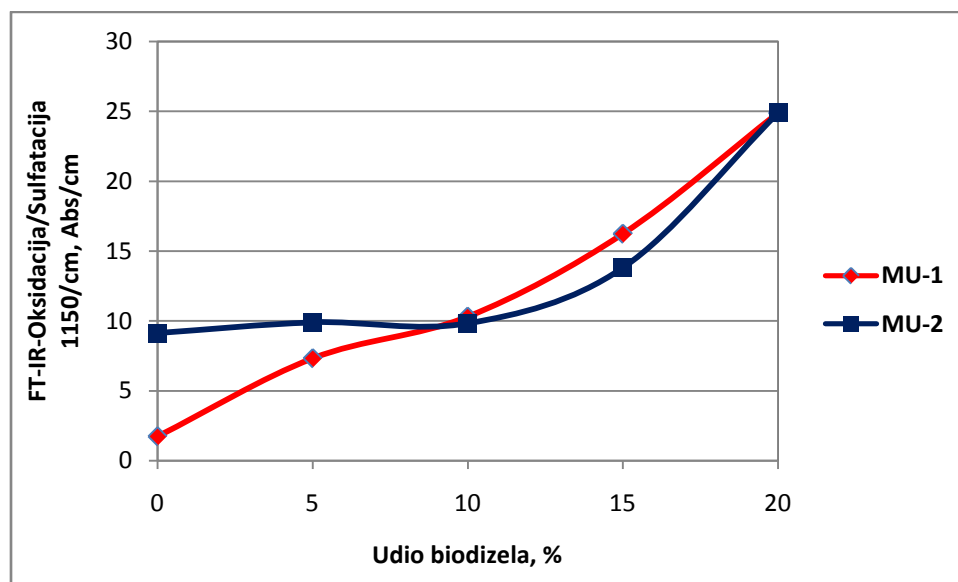


Dijagram 4. Zavisnost ukupnog kiselinskog i baznog broja od udjela biodizela
Diagram 4. Dependence of total acid and base number on biodiesel content

Utvrdjivanje stepena oksidacije ulja je vršeno primjenom FT-IR spektrofotometrije u području apsorpcije karbonilne grupe na 1710 cm^{-1} i 1150 cm^{-1} . Kao što je i prikazano na dijagramima 5 i 6, razrijeđenje ulja biodizelom dovodi do ubrzane degradacije motornog ulja, koja se manifestuje kroz nastanak niza neželjenih hemijskih jedinjenja.



Dijagram 5. Apsorpcija na 1710 cm^{-1} u zavisnosti od udjela biodizela u ulju
Diagram 5. Absorption at 1710 cm^{-1} in dependence of biodiesel content



Dijagram 6. Apsorpcija na 1150 cm^{-1} u zavisnosti od udjela biodizela u ulju
Diagram 6. Absorption at 1150 cm^{-1} in dependence of biodiesel content

2.3. Rezultati i rasprava – korozijske promjene

Rezultati korozijske su predstavljeni kroz promjene težine i boje pločica, kao i promjene koncentracije metala (Sn, Cu, i Pb) u ulju. Rezultati ispitivanja su prikazani u tabelama 5 i 6 kao i na dijagramima 7, 8 i 9.

Tabela 5. Osnovne karakteristike uzoraka ulja nakon oksidacionog testa ASTM D 6594

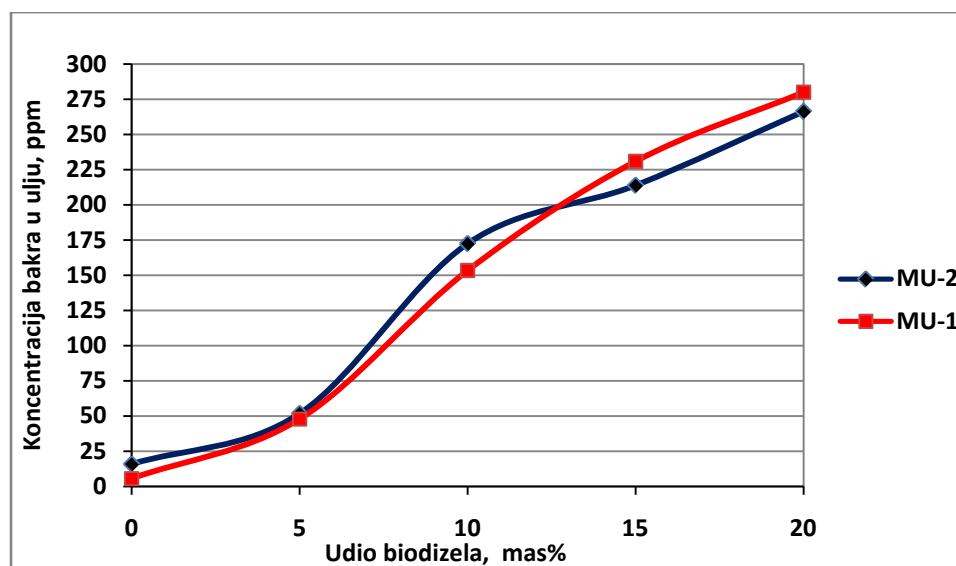
Table 5. The main characteristics of oils after oxidation test ASTM D 6594

Metal	Jedinica	Količine metala u ulju nakon testa sa					Metoda	
		0% biod.	5% biod.	10% biod.	15% biod.	20% biod.		
MU-1	Bakar	ppm	5,7	17,2	153,4	231,0	154,1	ICP
	Olovo	ppm	6,7	512,7	1207,1	1755,8	2029,5	
	Kalaj	ppm	1,4	1,2	0,8	0,5	0,9	
MU-2	Bakar	ppm	24,2	51,7	172,5	214,0	266,4	ICP
	Olovo	ppm	75,3	506,8	1453,7	1983,4	2000,8	
	Kalaj	ppm	0,8	0,7	1,4	1,1	0,6	

Tabela 6. Korozijske na bakarnim pločicama nakon testa

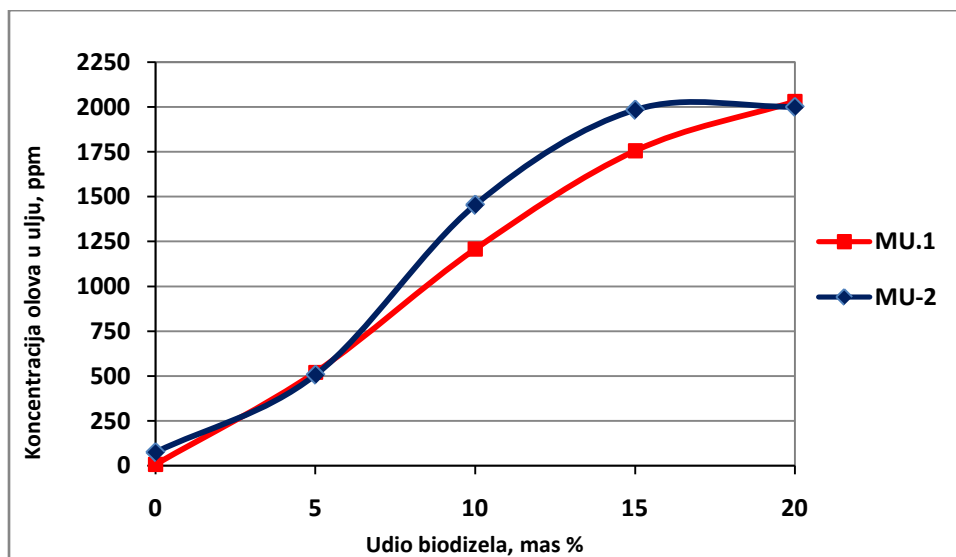
Table 6. Corrosion of copper plates after oxidation test

Uzorak motornog ulja	Korozijske na bakru poslije				
	0% biod.	5% biod.	10% biod.	15% biod.	20% biod.
MU-1	1A	3A	4C	4C	4C
MU-2	1B	3A	4B	4B	4C



Dijagram 7. Zavisnost koncentracije bakra u ulju od udjela biodizela
Diagram 7. Dependence of copper concentration in oil of biodiesel content

Na osnovu dobijenih rezultata prikazanih u tabeli 6 i na dijagramu 7 može se konstatovati da povećani sadržaj biodizela u ulju doprinosi povećanju količine bakra u ulju. Vrijednosti količine bakra kod čistih baznih ulja su neznatne i nalaze se ispod predviđene granice od 20 ppm.

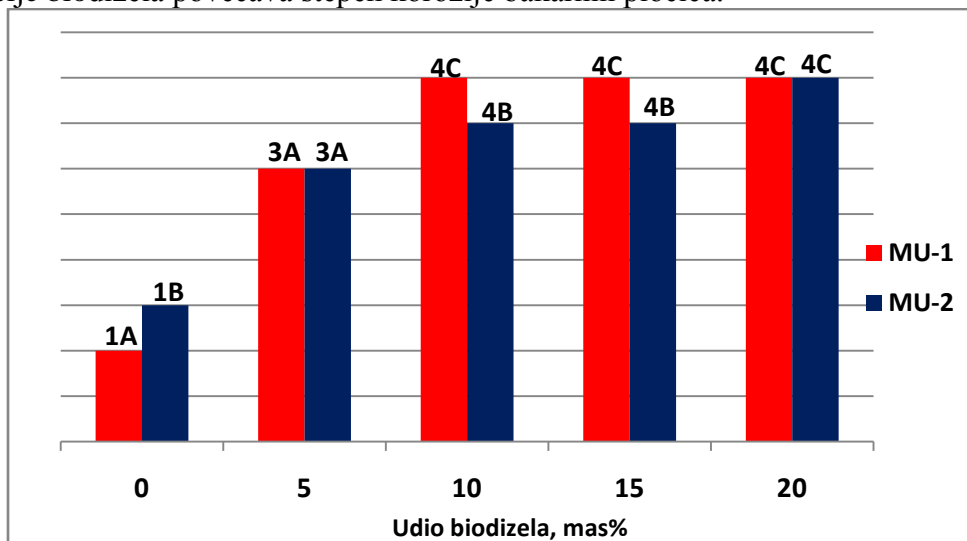


Dijagram 8 . Zavisnost koncentracije olova u ulju od udjela biodizela
Diagram 8. Dependence of lead concentration in oil of biodiesel content

Iz dijagrama 8. uočava se porast količine olova sa povećanjem koncentracije biodizela. U odnosu na bakar koncentracije olova su 5 do 6 puta veće. Kao i u slučaju bakra koncentracije olova u čistom ulju su ispod dozvoljene granice od 120 ppm.

Koncentracije kalaja i bronce u ulju su neznatne kod svih ispitivanih uzoraka.

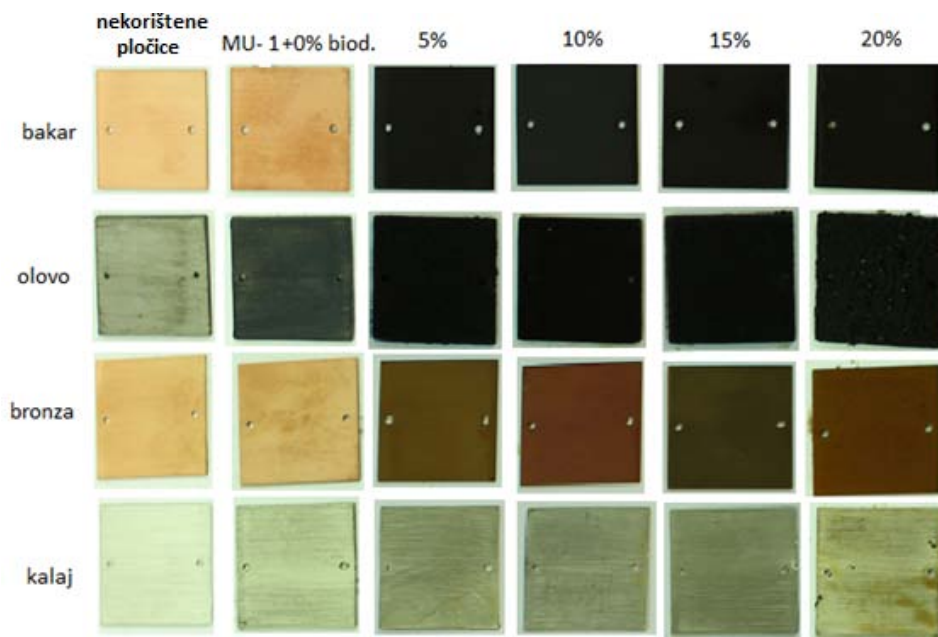
Rezultati stepena korozije prikazani na dijagramu 9 takođe pokazuju da se povećanjem koncentracije biodizela povećava stepen korozije bakarnih pločica.



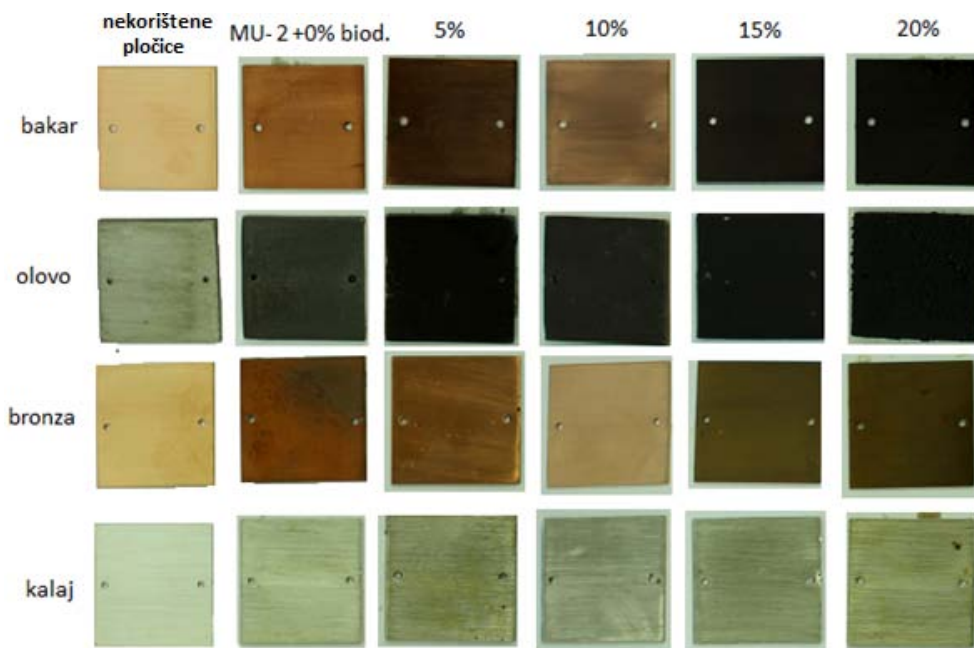
Dijagram 9 . Stepen korozije na bakru u zavisnosti od količine biodizela u ulju
Diagram 9. The rate of corrosion on cooper plates in dependence of biodiesel content

Korozija na bakarnim pločicama (ASTM D 130) sa čistim uljima ne pokazuje koroziju 1A i 1B.

Na osnovu slika 3 i 4 uočava se značajna korozija na svim tipovima pločica (bakar, olovo, bronza, kalaj).



Slika 3. Korozija na pločicama u zavisnosti od udjela biodizela u ulju MU-1
Figure 3. Corrosion on metal plates in dependence of biodiesel content in oil MU-1



Slika 4. Korozija na pločicama u zavisnosti od udjela biodizela u ulju MU-2
Figure 4. Corrosion on metal plates in dependence of biodiesel content in oil MU-2

ZAKLJUČAK

1. Biodizel negativno utiče na performanse motornog ulja, što se ogleda kroz smanjenje TBN-a, povećanje TAN-a.
2. Prisustvo biodizela u ulju doprinosi pojačanoj koroziji obojenih metala.
3. Najizraženije negativno dejstvo biodizela na korozione promjene je kod bakra i olova.
4. Biodizel negativno utiče na korozione performanse motornih ulja.
5. Na osnovu sveukupnih rezultata provedenih sa oba tipa ulja ne može se uočiti značajna razlika.

Autori:

Mr Omer Kovač dipl.ing.tehn., Danka Šikuljak dipl.ing.tehn., Vesna Sarvan dipl.ing.tehn,
Tamara Evđić dipl.ing.tehn.
Rafinerija ulja Modriča, Vojvode stepe Stepanovića 49, 74480 Modriča, BiH

Literatura:

1. F. MUŠTOVIĆ; *Biogoriva-proizvodnja, primjena i razvoj motornih goriva biološkog porijekla*, Sarajevo, 2011.
2. N. KAPILAN, T.P.ASHOK BABU, R.P.REDDY; *Technical Aspects of Biodiesel and its Oxidation Stability*, International Journal of ChemTech Research, Vol.1, No.2, (2009) Str 278-282
3. J. SADADINOVIĆ, *Organska tehnologija*, Univerzitet u Tuzli, Tuzla, 2008. Str.89-97
4. J. XUE, T. GRIFT, A. HANSEN, *Effect of biodiesel on engine performances and emissions*, Renewable and Sustainable Energy Reviews 15 (2011), Str 1098-1116
5. 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
6. Standard Test Method for Evaluation of Corrosiveness of Diesel Engine Oil at 135 °C
7. Ostale ISO i ASTM metode ispitivanja: FT-IR, BAS ISO 3104, BAS ISO 3771, ASTM D 664, ASTM D 4294, BAS ISO 6615, ASTM D 4737.