

Možnosti diagnostiky opotrebovaného minerálneho oleja z motora spaľujúceho čisté rastlinné oleje

Jozef Lengyel¹, Ján Cvengroš¹, Milena Kureková², Andrej Zatvarnický³

¹⁾ *Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, STU Bratislava,*

²⁾ *InterTriboDia Tlmače,* ³⁾ *Ecofil Michalovce*

1. Úvod

Biopalivá sa úspešne presadzujú v doprave v celosvetovom meradle, najmä v súvislosti s klesajúcimi zásobami ropy, jej stúpajúcou cenou a tiež v súvislosti s globálnymi klimatickými zmenami. Úspech bioetanolu v Brazílii a metylesterov mastných kyselín (FAME) v Európe, tiež nádejné aktivity v projektoch BTL (biomass-to liquid) sú všeobecne známe. Menej propagovaný, avšak rovnakú pozornosť si zasluhujúci je aj ďalší zdroj obnoviteľných kvapalných palív – čisté rastlinné oleje (pure plant oils) PPO. Napriek tejto používanej skratke v zásade do tejto skupiny palív patria aj živočíšne tuky s bodom topenia mierne nad izbovou teplotou.

Základom PPO je spravidla repkový, slnečnicový, sójový a palmový olej, zo živočíšnych tukov bravčová masť a kurací tuk, ale tiež aj menej tradičné a v našich krajinách exotické oleje ako je napr. olej jatropha. Ich produkcia a distribúcia môže prebiehať lokálne v rámci krátkeho reťazca s vysokou pridanou hodnotou. PPO takto patria k najlacnejším biopalivám. Ich vysoká regionálna hodnota je zvlášť zaujímavá pre rozvoj vidieka a v rozvojových krajinách bez ropných zdrojov. Využívanie tejto skupiny prírodných a obnoviteľných produktov prináša ďalšiu diverzifikáciu zdrojov kvapalných palív pre dopravu, v tomto prípade v jednoduchej a ľahko dostupnej forme za predpokladu prestaveného vozidla.

Pri použití PPO ako palív v spaľovacích motoroch musia byť splnené normou predpísané kvalitatívne parametre PPO a motory musia byť patrične upravené, ak sa nejedná o špeciálne konštruované motory pre toto palivo (konštrukcie Elsbett, Deutz a pod.). V súčasnosti už existuje rozsiahle know-how pre optimálnu úpravu štandardných motorov, ktorá sa týka najmä vytvorenia elektronicky riadeného dvojpalivového systému nafta – PPO a zníženia viskozity PPO jeho zahriatím. Princíp prevádzky vozidla s dvojpalivovým systémom je potom jednoduchý – štart na fosílnu naftu, po dosiahnutí optimálnych pomerov prechod na PPO, záver prevádzky opäť na naftu. Optimálny chod na to ktoré palivo počas prevádzky zabezpečuje automaticky riadiaci systém. Kvalitatívne nároky na PPO nie sú v porovnaní s nárokmi na kvalitu olejov a tukov pre ľudskú výživu, prípadne aj pre výrobu FAME nijako preexponované [1].

Výhodné ekonomické a politické okolnosti, snahy farmárov a dopravcov v malých a stredne veľkých podnikoch priviedli v súčasnosti Nemecko na čelo v oblasti využitia PPO ako motorového paliva. Prestavbu osobných a nákladných vozidiel s dieselovým motorom a tiež poľnohospodárskych strojov na prevádzku s PPO tu vykonáva celý rad firiem. Očakáva sa, že v krátkej budúcnosti budú priamo výrobcami vyrobené prvé traktory s dvojpalivovým systémom na fosílnu naftu a PPO. Odhaduje sa, že v Nemecku už bolo takto upravených okolo 60 000 vozidiel, najmä osobných, nákladných a poľnohospodárskych (stav v r. 2006, nárast oproti r. 2005 je 60 %). Tieto vozidlá spotrebujú asi 300 000 až 400 000 t repkového oleja ročne, čo predstavuje asi 0.5 % spotreby kvapalných palív v Nemecku (80 % doprava, 20 % poľnohospodárstvo). V najbližších rokoch sa očakáva nárast okolo 10 % ročne.

V septembri 2007 sa konal v Erfurte (Nemecko) medzinárodný kongres Plant Oil Fuels [2], čo potvrdzuje rastúci záujem o tento typ paliva.

PPO ako palivo nepredstavujú nijaké riziká, nie sú jedovaté (v zásade sú jedlé), pri kontakte s pokožkou absolútne neškodné, sú úplne biologicky odbúrateľné, nehorľavé s b. vzpl. nad 170 °C s jednoduchým skladovaním a prepravou. Majú vhodné cetánové číslo. Ich nevýhody ako paliva v porovnaní s fosílnou naftou sú vysoká viskozita a tým zhoršená tvorba aerosólu paliva v motore, možnosť zanášania dýz, tvorby úsadov v motore, nedokonalé spaľovanie s nevýhodnými emisiami, nižšia oxidačná a hydrolytická stabilita, mierne nižší energetický obsah, deteriorácia motorového oleja, skrátené výmenné lehoty motorového oleja a iné. Kým prevádzka dieselového vozidla na alternatívne palivo FAME je spojená s minimálnymi resp. žiadnymi problémami, o jeho prevádzke na PPO to úplne neplatí.

Aktivita v tejto oblasti skoro našli svoju odozvu aj v SR, ČR a ďalších krajinách. Aj tu vznikol rad firiem vykonávajúcich prestavbu vozidiel na dvojpalivový režim, obvykle kooperujúcich s materskými firmami v Nemecku [3-5]. Odhadovaný počet upravených vozidiel sa v SR pohybuje na úrovni niekoľkých stoviek a týka sa najmä uzavretých vozových parkov (napr. firma Panda, s.r.o. Rohožník, alebo VSH, s.r.o. Turňa n/Bodvou). Náklady na prestavbu vozidla predstavujú asi 80 až 120 tisíc SKK a sú efektívne najmä u vozidiel s vyšším výkonom. Legislatíva SR súvisiaca s týmto palivom v otázke spotrebnej dane je nateraz provizórna - palivo nepodlieha spotrebnej dani, ak si ho spotrebiteľ dorába pre vlastnú spotrebu a neobchoduje s ním.

Všetky tieto okolnosti poukazujú na skutočnosť, že s využívaním nového typu paliva sa objavuje aj nový typ opotrebovaného motorového oleja (OMO) z prevádzky motorov na PPO, špecificky kontaminovaného neminerálnou zložkou, ktorú predstavuje PPO. Problém vzájomnej miešateľnosti PPO ako esterového oleja a minerálneho oleja uhl'ovodíkového charakteru je zložitý a prítomné detergenty túto situáciu neriešia. Aj v prípade klasickej nafty ako paliva dochádza k prechodu časti nespáleného paliva do motorového oleja, charakter paliva a oleja je však rovnaký a okrem poklesu viskozity motorového oleja sa v karteri motora nedejú nijaké zásadné zmeny. V prípade PPO pri jeho zvýšenom výskyte v minerálnom oleji môže dochádzať k separácii sústavy na dve fázy a k zvýšenej tendencii polymerizácie PPO. Toto už predstavuje vážne nebezpečenstvo pre motor a hrozí jeho haváriou. Pri kontaminácii motorového oleja s PPO ako esterovým olejom stúpa dielektrická konštanta, v IČ spektre sa zvyšuje intenzita pásov charakteristických pre esterové komponenty, prípadne súvisiace so štruktúrou acylových reťazcov, zvyšuje sa ČK najmä ako dôsledok hydrolýzy PPO ako esterového oleja, viskozita sa môže zvyšovať najmä polymerizáciou PPO, ale aj znižovať jednoduchým riedením motorového oleja s PPO.

Aby nedošlo k poškodeniu motora, je potrebné:

- upraviť PPO na takú kvalitu, aby jeho spaľovanie v motore nevytváralo situácie vedúce k zvýšenej prítomnosti PPO v motorovom oleji;
- monitorovať prítomnosť PPO v motorovom oleji;
- stanoviť dostupnými fyzikálnymi a fyzikálno-chemickými metódami maximálne prípustné obsahy PPO v minerálnom oleji, t.j. sledovať parametre, ktoré sú prítomnosťou PPO najviac ovplyvnené a po dosiahnutí limitných hodnôt zabezpečiť výmenu motorového oleja;
- rozhodnúť o ďalšom osude takto vytvoreného OMO, o jeho zúžitkovaní a spôsobe jeho využitia. Určiť, či je vhodný ako zložka OMO zo separovaného zberu opotrebovaných motorových a prevodových olejov podľa odporúčaných postupov [6], alebo musí byť z tohto zberového režimu vylúčený a odkázaný na špeciálne spracovanie či využitie. Rozhodnúť, či je schopný a vhodný na regeneráciu, alebo iba na energetické využitie. Prihliadať na to, že samotný motorový olej bol v motore s palivom PPO podstatne kratšie ako pri štandardnom fosílnom palive, je málo poškodený a je znečistený a znehodnotený

špecifickým kontaminantom. Usmernenia EU uprednostňujú – ak je to možné – regeneráciu OMO pred energetickým využitím.

Problematika separácie vybraných cudzorodých komponentov z OMO bola už v modelovom štúdiu úspešne riešená [7]. Na Fakulte chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave sa rieši výskumný projekt s finančnou podporou Recyklačného fondu SR, zameraný na diagnostiku prítomnosti rastlinného oleja v motorovom oleji a na regeneráciu takého OMO. O možnostiach regenerácie OMO z prevádzky motora so spaľovaním PPO sme referovali v [8]. OMO z prevádzky motorov spaľujúcich rastlinné oleje je možné bez obmedzenia odvádzať do zberu spolu s ostatnými opotrebovanými olejmi motorovými a prevodovými a regenerovať ho. Cieľom tejto štúdie je diskusia o možnostiach metodík na určenie a sledovanie stupňa znehodnotenia motorového oleja s PPO.

2. Experimentálna časť

Materiály

Vzorky OMO z dieselového motora spaľujúceho PPO boli získané z definovaného zberu od vozových parkov VSH, s.r.o. Turňa nad Bodvou a Panda – Peter Tóth, Rohožník po výmenne oleja v motorovom vozidle. Modelové vzorky olejov boli pripravované vzorkou pôvodného motorového oleja Shell RIMULA Ultra 5W-30 a so vzorkou paliva PPO – rastlinného repkového oleja lisovaného za studena a filtrovaného.

Prístroje

Na meranie IČ spektier sa použil spektrometer AVATAR-ThermoNicolet (USA) technikou HATR (ZnSe). Kinematická viskozita pre 40 °C bola meraná vo viskozimetri JULABO s kapilárou – prevráteným tokom.

Na meranie znehodnotenia a znečistenia motorového oleja sa použil merací prístroj Tribotester, založený na zmene dielektricity motorového oleja, od firmy Europecon, s.r.o., Praha. Na meranie kapacity, z ktorej bola následne počítaná relatívna permitivita zmesi, bol použitý kondenzátor vlastnej výroby na Ústave fyzikálnej chémie a chemickej fyziky FCHPT STU Bratislava.

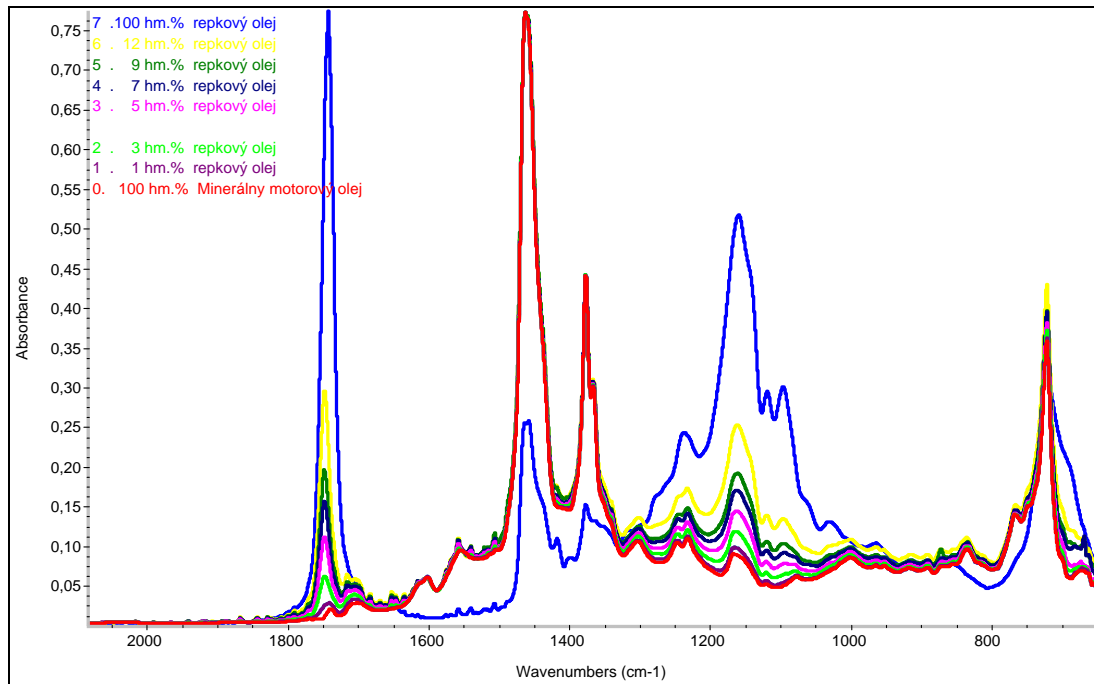
Pri regenerácii OMO pri jeho frakcionácii bola použitá laboratórna molekulová odparka MO 15 so stieraným filmom [9]. Hlavné parametre odparky: odparná plocha 75 cm², kondenzačná plocha 280 cm², vzdialenosť odparovač – kondenzátor cca 15 mm, obvyklý pracovný tlak 1 – 100 Pa, pracovná teplota do 270 °C, optimálny nástrek 80 – 120 ml/h, kapacita zásobníka nástreku asi 500 ml.

3. Výsledky a diskusia

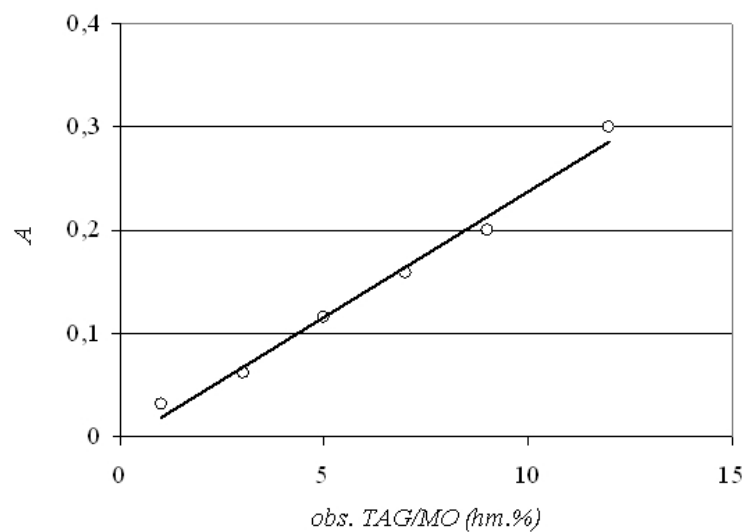
Infračervená spektroskopia je všeobecne dostupná analytická metóda využiteľná v kvalitatívnom i kvantitatívnom stanovení cudzorodých látok v minerálnom oleji, ak tieto látky vykazujú IČ absorpciu v oblastiach, v ktorých motorové a prevodové oleje vrátane ich aditívov absorpciu nevykazujú, alebo vykazujú len nepatrný signál, z ktorého je možné dostatočne odlíšiť prítomnosť cudzodej zložky v minerálnom oleji. Pre zistenie prítomnosti PPO ako triacylglycerolov (TAG) – esterov vyšších mastných kyselín s glycerolom môže byť výhodne použitý pás karbonylovej skupiny C=O esterovej väzbe v oblasti okolo 1725 – 1750 cm⁻¹. V tejto oblasti pôvodný syntetický motorový olej Shell Rimula Ultra 5W-30 absorpciu nevykazuje. Nemusí to platiť vždy, istá nízka absorpcia by mohla pochádzať od naprávača

viskozity na báze oligomérov metakrylátov, a tiež v prípade syntetických olejov na báze esterov. Tento vplyv je však možné eliminovať kalibráciou prístroja na čistý motorový olej.

Na obr. 1 je IČ spektrum viacerých modelových zmesí pôvodného motorového oleja Shell Rimula s pôvodným repkovým olejom v rozmedzí $1800 - 1000 \text{ cm}^{-1}$. Na základe plochy resp. výšky pásov (píkov) v oblasti okolo 1730 cm^{-1} je možné zostrojiť kalibračnú krivku absorbancie ako funkcie obsahu TAG v minerálnom oleji a využiť ju na hodnotenie prítomnosti PPO v OMO (obr. 2).



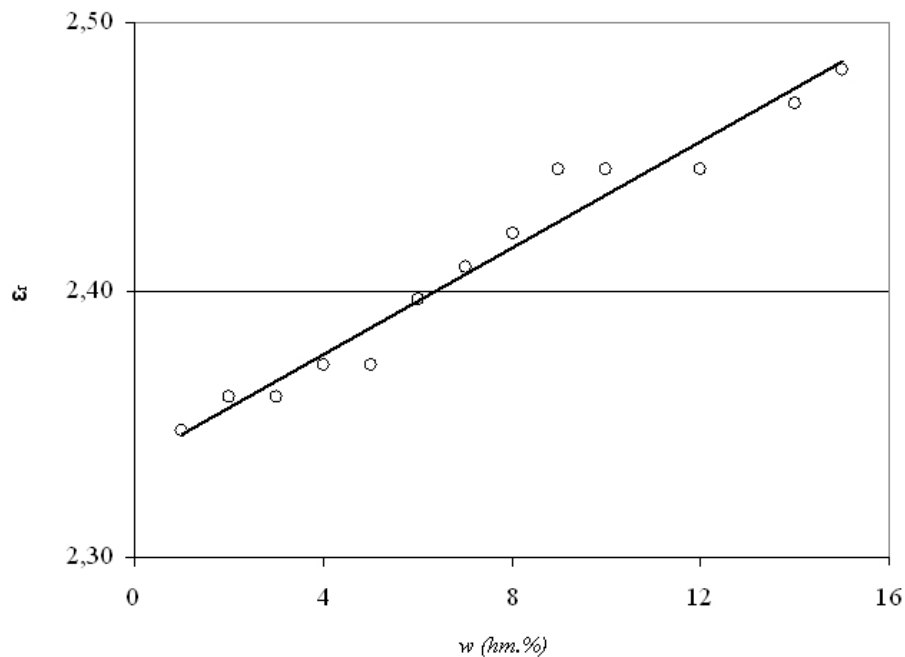
Obr. 1 IČ spektrum zmesí pôvodného motorového oleja Shell Rimula s pôvodným repkovým olejom. Jednotlivé spektrá patria postupne čistému Shell Rimula, potom, 1, 3, 5, 7 a 11 % hm. PPO v Shell Rimula, a konečne čistému repkovému oleju



Obr. 2 Závislosť hodnoty absorbancie od obsahu TAG v motorovom oleji

Dielektrimetriou sa stanovuje relatívna permitivita resp. dielektrická konštanta meranej zmesi ϵ_r , čo predstavuje pomer nameranej kapacity látky, nachádzajúcej sa v kondenzátore, ku kapacite prázdneho kondenzátora, presnejšie kondenzátora naplneného vzduchom. Relatívna permitivita udáva násobok, o ktorý vzrastie kapacita kondenzátora naplneného skúmanou látkou. Ide o aditívnu veličinu, ktorej hodnota je daná ako súčet príspevkov zložiek zmesi. Relatívna permitivita ropných olejov sa pohybuje okolo hodnoty 2 a ϵ_r repkového oleja okolo hodnoty 3. Voda vykazuje vysokú hodnotu ϵ_r ($\epsilon_r(H_2O) = 80$), čo môže mať veľký vplyv na meranie v prípade vlhkých vzoriek.

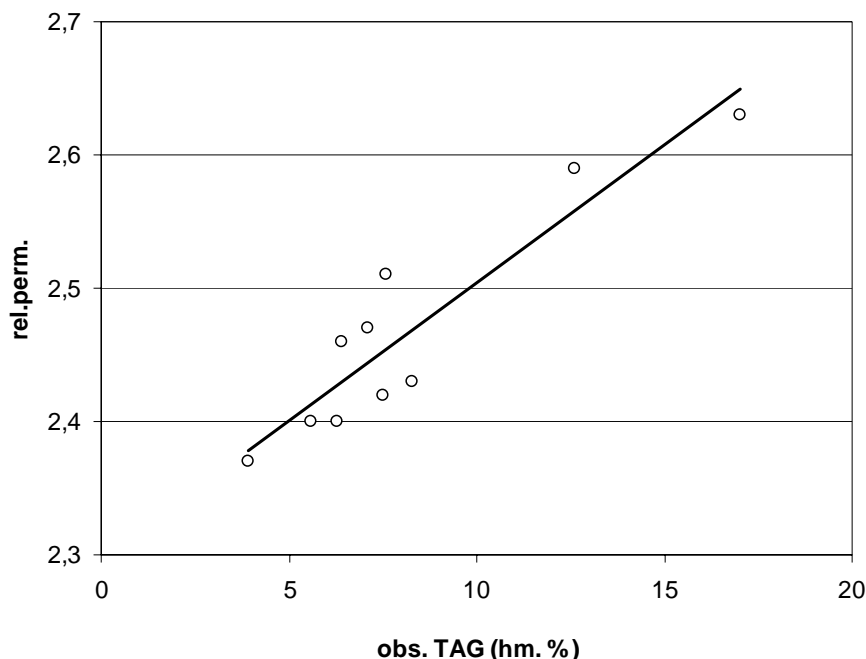
Ako ukazujú závislosti relatívnej permitivity od obsahu PPO v motorovom oleji (obr. 3), hodnota ϵ_r stúpa rovnomerne v lineárnej regresii pre nižšie koncentrácie. Vzhľadom na túto vlastnosť je možné očakávať koreláciu medzi ϵ_r a obsahom TAG v motorovom oleji a využiť metodiku na stanovenie obsahu PPO prítomného v OMO. Pri meraní bol použitý jednoduchý kondenzátor, konštruovaný na Katedre fyzikálnej chémie FCHPT STU.



Obr. 3 Závislosť relatívnej permitivity od obsahu PPO v motorovom oleji v hm.%

$$\epsilon_r = 9,9 \cdot 10^{-3} w_{(TAG/MO)} + 2,3362$$

Principiálnu možnosť stanovenia obsahu PPO v minerálnom oleji metódou dielektrimetrie na modelových vzorkách motorových olejov sa využili aj pri meraní v reálnych podmienkach v OMO znehodnotených v dieselových motoroch so spaľovaním PPO. V obr. 4 je znázornená závislosť ϵ_r na obsahu TAG, stanoveného IČ spektroskopiou v reálnom opotrebovanom motorovom oleji. Pri meraní kapacity bol použitý vyššie spomínaný kondenzátor vlastnej konštrukcie. Pri určení závislosti bolo použitých 10 meraní IČ spektier OMO, pričom oblasť obsahu TAG cca 8 až 15 % hm. nie je premeraná pre momentálny nedostatok vhodných vzoriek. Práve táto oblasť je ale kľúčová pre posudzovanie kvality minerálneho motorového oleja.

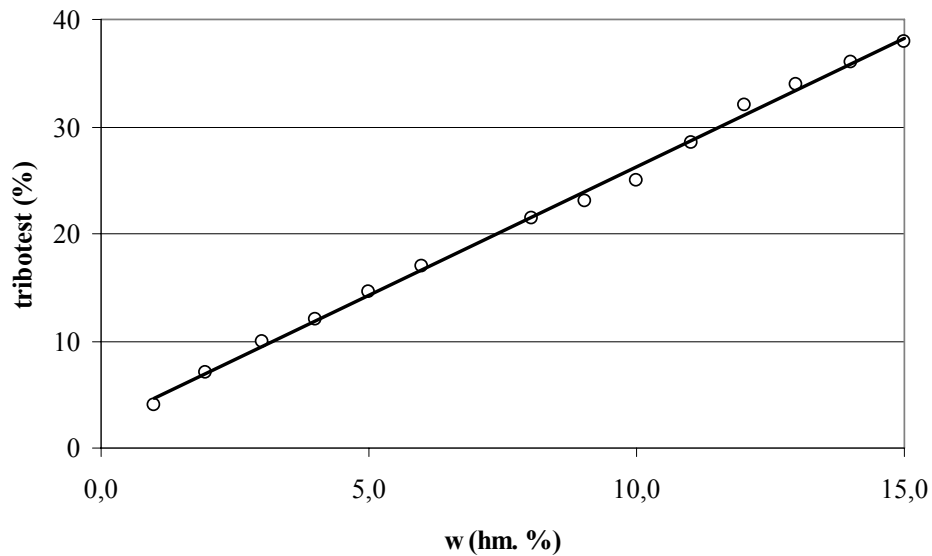


Obr. 4 Závislosť relatívnej permitivity od obsahu PPO (obsah PPO určený z IČ spektra) v opotrebovanom minerálnom oleji v hm. %

$$\varepsilon_r = 2,07 \cdot 10^{-2} w_{(TAG/MO)} + 2,2979$$

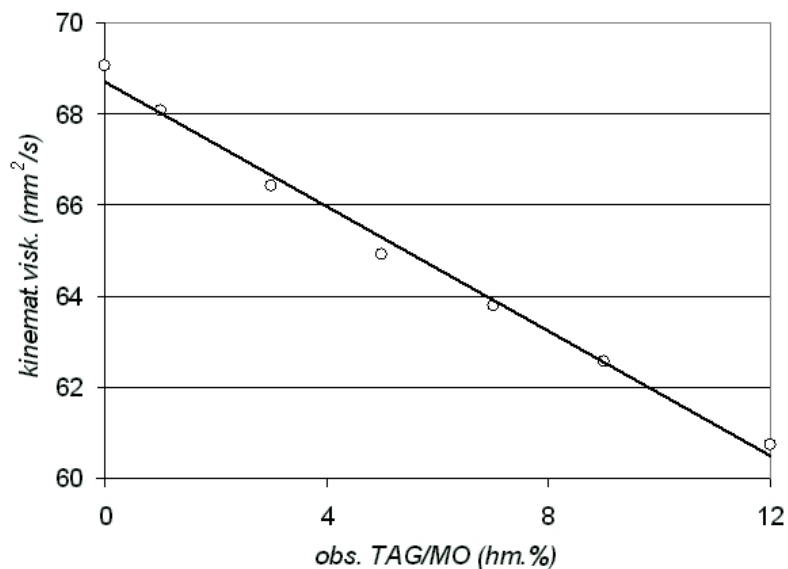
Pri meraniach dielektrimetrie sme použili okrem iného aj prístroj Tribotester. Ukázalo sa však, že tento merací prístroj neposkytuje relevantné údaje o tomto parametre. Jednotlivé modelové vzorky zmesi PPO + motorový olej nevykazovali prakticky nijaké závislosti od obsahu PPO a v grafickom vyjadrení rozptyl hodnôt bol nevyužiteľne veľký. Sme v kontakte s dodávateľom prístroja s úmyslom uviesť toto zariadenie do využiteľného stavu. Nateraz jedinou rozumnou závislosťou medzi údajom Tribotesteru a obsahom PPO sa podarilo získať postupom kontinuálneho prídavku PPO do oleja pri súčasnej registrácii údajov prístroja. Táto závislosť je ukázaná na obr. 5 a demonštruje zásadnú možnosť využitia prístroja pri praktických meraniach. Takýmto postupom merania prístroj primerane reagoval aj na prídavok FAME k pôvodnému minerálnemu oleju a tiež na prídavok brzdovej kvapaliny a chladiacej zmesi.

Voda so svojou vysokou permitivitou okolo 80 (20 °C) prítomná v OMO aj v malých množstvách, by mala výrazne ovplyvňovať ε_r pre OMO. Aby v tomto smere nedochádzalo k problémom, ako je sušiť olej, pred meraním ε_r testovali sme prídavok malého množstva vody k minerálnemu motorovému oleju a k zmesi minerálny motorový olej + PPO. Preukázal sa pritom prekvapivo nízky až nulový výsledok vody k nameranej hodnote ε_r , dokonca sa ukázala opačná tendencia – pri nízkych obsahoch vody s úrovňou stotiny percenta namiesto nárastu ε_r sa pozoroval jeho mierny pokles. Pritom bolo zabezpečené intenzívne miešanie zmesi. Tento fenomén zatiaľ ostáva nevysvetlený. K nárastu ε_r meranej zmesi začalo dochádzať až okolo jednotiek percenta vody v zmesi. Aj pri sušení sústavy reálnych vzoriek OMO (zvýšená teplota, vákuum) sa skôr konštatoval nepatrný prírastok ε_r ako jeho očakávaný pokles.



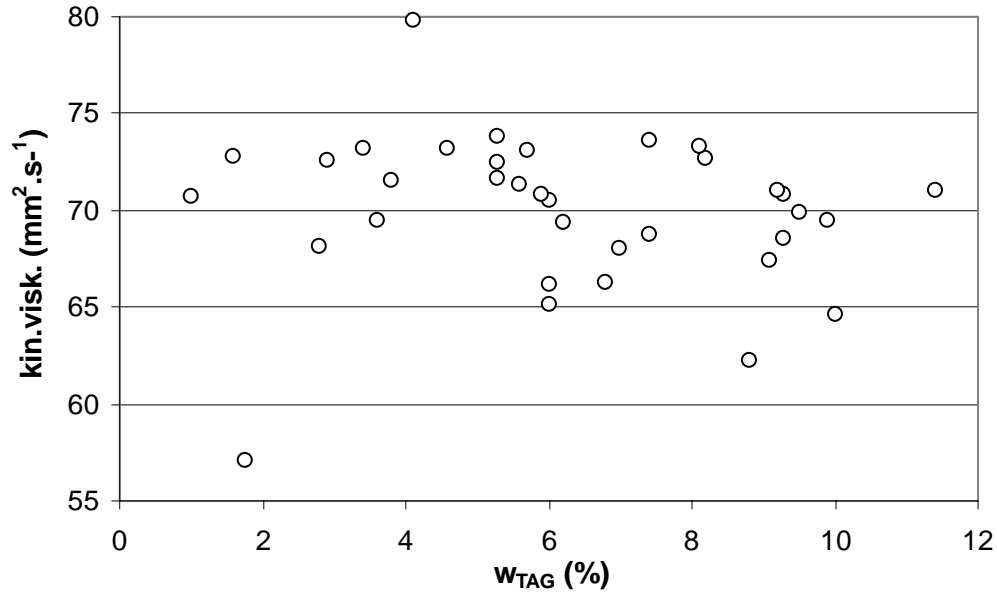
Obr. 5 Závislosť údajov Tribotesteru od obsahu PPO v modelovej vzorke motorového oleja, obsah PPO v hm. %

Popri IČ spektroskopii a dielektrimetrii je možné uvažovať aj o viskozimetrii, kedy prítomnosť repkového oleja v modelovej zmesi s olejom Shell Rimula spôsobuje pokles viskozity. Táto závislosť kinematickej viskozity od obsahu TAG v motorovom oleji je ukázaná na obr. 6.



Obr. 6 Závislosť viskozity zmesi motorový olej + PPO pri 40 °C od obsahu PPO v hm. %

$$v = -0,6828 w_{(TAG/MO)} + 68,692; [v] = \text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$



Obr. 7 Závislosť viskozity zmesi pri 40 °C od obsahu PPO v opotrebovanom motorovom oleji v hm. %

Tab. 1 Relatívna permitivita OMO z prevádzky motora na PPO, obsah TAG stanovený v OMO IČ spektroskopiou, obsah TAG v OMO určený výpočtom zo priemernenej závislosti.

označenie	km	TAG/OMO (hm. %) IČ	ϵ_r	TAG/OMO (hm. %) $\epsilon_r = f(w_{TAG})$	kin.visk. 40°C (mm ² .s ⁻¹)
Shell Rimula 5W-30	-	0	2,42	-	69,2
voz. 1	9 638	3,9	2,37	3,5	80,6
voz. 2	14 869	5,6	2,40	4,9	77,8
voz. 3	22 376	6,3	2,40	4,9	75,1
voz. 4	25 070	7,5	2,42	5,9	72,5
voz. 5	20 140	8,3	2,43	6,4	81,5
voz. 6	43 154	6,4	2,46	7,8	-
voz. 7	57 521	11,2	2,65	17,0	-
voz. 8	51 898	12,6	2,59	14,1	-
voz. 9	35 824	7,1	2,47	8,3	-
voz. 10	44 473	7,6	2,51	10,2	-
PPO	-	100	3,11	-	35,1

Táto závislosť zrozumiteľná a logická v prípade čistého motorového oleja podľa obr. 6 sa stáva nejasnou v reálnom systéme opotrebovaného motorového oleja z prevádzky PPO. Na

obr. 7 sú ukázané hodnoty viskozity OMO z prevádzky PPO v závislosti od obsahu PPO stanoveného IČ spektroskopiou. Obrázok naznačuje, že zrejme nebude možné reálne túto reláciu využiť na hodnotenie kvality OMO. Nakoniec je to pochopiteľné, keďže viskozitu OMO ovplyvňuje celý rad faktorov.

Je tiež k dispozícii závislosť obsahu TAG v OMO od odjazdených kilometrov. Jej výpovedná hodnota je však obmedzená, priesiakavosť paliva (PPO) do minerálneho oleja ovplyvňujú viaceré faktory.

V tab.1 sú uvedené údaje z desiatich testov hodnotení OMO, použitých napríklad pri stanovení na obr. 4. Podstatnými údajmi v tabuľke sú dielektrická konštanta OMO a obsah TAG zistený IČ spektroskopiou. Súbor údajov o obsahu TAG v OMO stanovený zo štatisticky spracovanej závislosti ($\varepsilon_r = 2,07 \cdot 10^{-2} w_{(TAG/MO)} + 2,2979$) z obr. 4 dopĺňa tabuľku o tento využiteľný údaj.

4. Záver

Kvalitu opotrebovaných motorových olejov z prevádzky motora na čistý rastlinný olej, súvisiacu s prítomnosťou rastlinného oleja v motorovom oleji, bude možné hodnotiť popri IČ spektroskopii aj prevádzkovo využiteľným meraním dielektrickej konštanty motorového oleja. Súvislosť medzi plochou absorpčného pásu esterovej C=O skupiny a ε_r bude dostačujúca na stanovenie výmenných lehôt OMO bez rizika poškodenia motora. Potvrdenie tohto stanoviska si vyžaduje jednak ďalšie merania IČ a ε_r rôzne znehodnotených OMO, jednak si vyžiada vývoj vhodného čidla pre podmienky prevádzky motora v cestnej doprave.

Práca bola realizovaná za finančnej podpory projektu č. 935/08/02 Recyklačného fondu SR.

5. Literatúra

- [1] Vornorm DIN V 51605.
- [2] First International Congress on Plant Oil Fuels, 6.-7. September 2007, Erfurt, Nemecko.
- [3] www.bioauto.sk
- [4] www.rasol.sk
- [5] www.europecon.net
- [6] Cvengroš J., Lengyel J., Chovancová I., Mikulec J.: Regenerácia OMO zo separovaného zberu. Zborník 2. konferencie Odpadové Fórum, Milovy, 18.-20.4.2007, s. 3306-13.
- [7] Lengyel J., Cvengroš J.: Non-lubricant related compounds in used mineral oil. IPC 2007 43th International Petroleum Conference, Sept.24-26, 2007, Bratislava, Slovakia, 9 pp.
- [8] Cvengroš J., Lengyel J., Kureková M., Zatvarnický A.: Zborník 3. konferencie Odpadové Fórum, Milovy, 16.-18.4.2008, str. 3319-25.
- [9] Cvengroš J.: Laboratórne molekulové odparky. Chem. Prům. **40** (1990) 135-140.