

UNIVERZITA PARDUBICE  
DOPRAVNÍ FAKULTA JANA PERNERA

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2017

Bc. Jaroslava Zelená

Univerzita Pardubice

Dopravní fakulta Jana Pernera

Možnosti stanovení kontaminace motorového oleje naftou s přídavkem  
biokomponenty

Bc. Jaroslava Zelená

Diplomová práce

2017

Univerzita Pardubice  
Dopravní fakulta Jana Pernera  
Akademický rok: 2015/2016

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: Bc. Jaroslava Zelená  
Osobní číslo: D14611  
Studijní program: N3708 Dopravní inženýrství a spoje  
Studijní obory: Provozní spolehlivost dopravních prostředků a infrastruktury:  
Ochrana životního prostředí v dopravě  
Provozní spolehlivost dopravních prostředků a infrastruktury: Ochra  
Název tématu: Možnosti stanovení kontaminace motorového oleje naftou  
s přídavkem biokomponenty  
Zadávatel katedra: Katedra dopravních prostředků a diagnostiky

### Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Úvod
2. Analyzujte současný stav poznání v dané problematice
3. Seznamte se a popište principy metod, kterými lze obsah paliva v oleji sledovat
4. Proveďte hodnocení průniku nafty s přídavkem biokomponenty do motorového oleje na základě stanovení bodu vzplanutí v otevřeném kelímku, viskozity a hustoty. Hodnocení proveďte rovněž přístrojem SpectroFDM Q600 a FTIR spektrometrií.
5. Proveďte vyhodnocení a komparaci výsledků stanovení paliva v motorovém oleji na základě realizované experimentální části diplomové práce.
6. Závěr

Rozsah grafických prací: podle pokynů vedoucího práce

Rozsah pracovní zprávy: 50-60 stran textu a přílohy

Forma zpracování diplomové práce: tištěná

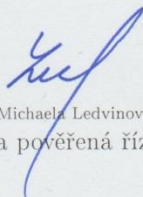
Seznam odborné literatury:

- 1.SpectroFDM Q600 Fuel Dilution Meter (Fuel Sniffer). [online]. Dostupné z <http://www.spectro.cz/store/spectro-fdm-q600.pdf>
- 2.Černý, J.: Vlastnosti motorových olejů palivo v oleji. [online]. Dostupné z <https://www.oleje.cz/clanek/Vlastnosti-motorovych-oleju—Palivo-v-oleji>
- 3.Stanovení paliva v motorovém oleji metodou infračervené spektrometrie. [on-line]. Dostupné z <http://uen.vscht.cz/files/uzel/0008733/4.%20Stanoven%C3%AD%20paliva%20v%20>
- 4.SEJKOROVÁ, M. Metody tribotechnické diagnostiky. Vysoká škola báňská Technická univerzita Ostrava, Univerzita Pardubice, 2013. ISBN 978-80-248-3280-7. Dostupné z: [http://www.vvvd.cz/doc/cms\\_library/metody-tribotechnicke-diagnostiky-398.pdf](http://www.vvvd.cz/doc/cms_library/metody-tribotechnicke-diagnostiky-398.pdf)
- 5.Sejkorová, M., Hurtová, I., Tesař, M.: Stanovení množství paliva v motorovém oleji přístrojem Fuel dilution Meter: In. Sborník přednášek 22. Ročníku konference Reotrib 2016 Kvalita paliv a maziv. str. 82-89. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. ISBN: 978-80-7080-962-4.
- 6.CAPONE, Simonetta, et al. Application of a gas sensors array to the detection of fuel as contamination defect in engine oil. In: Sensors, 2008 IEEE. IEEE, 2008. p. 442-445.
- 7.Vlk František: Paliva a maziva motorových vozidel. Prof. Ing. František Vlk, DrSc. , nakladatelství. Brno 2006. ISBN 80-239-6461-5

Vedoucí diplomové práce: Ing. Marie Sejkorová, Ph.D.  
Katedra dopravních prostředků a diagnostiky

Datum zadání diplomové práce: 26. června 2016

Termín odevzdání diplomové práce: 2. prosince 2016



Ing. Michaela Ledvinová, Ph.D.  
proděkanka pověřená řízením fakulty

L.S.



doc. Ing. Michael Lata, Ph.D.  
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 25. listopadu 2016

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své diplomové práce v Univerzitní knihovně.

V Jedousově dne 01. 09. 2016

Bc. Jaroslava Zelená

## Poděkování:

Ráda bych touto cestou poděkovala vedoucí práce paní Ing. Marii Sejkorové, Ph. D. za její čas, připomínky a rady, které mi udělila během zpracování mé diplomové práce.

## **ANOTACE**

Diplomová práce se zabývá možnostmi stanovení kontaminace motorového oleje naftou s přídavkem biokomponenty a jejich komparací. Byly připraveny modelové standardní vzorky motorového oleje specifikace 15W-40 s přídavkem motorové nafty s biokomponentou MEŘO (v rozsahu koncentrací motorové nafty 0-7,6 % hm.) a u těchto vzorků byla hodnocena změna viskozity, hustoty, bodu vzplanutí a dále stanovena koncentrace obsahu paliva FTIR spektrometrií a přístrojem FUEL DILUTION METER. Získané výsledky byly vyhodnoceny.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

motorový olej, nafta s přídavkem biokomponenty, bod vzplanutí v otevřeném kelímku, přístroj Spectro FDM Q600 Fuel Dilution Meter, viskozita, FTIR spektrometrie, kontaminace palivem, methylester mastných kyselin

## **TITLE**

Possibilities of determining contamination of engine oil by diesel with the addition of biocomponent

## **ANNOTATION**

This thesis deals with the possibilities of determining contamination of engine oil by the diesel with the addition of biocomponent and their comparisons. Were prepared standard model samples of engine oil specifications 15W-40 with the addition of diesel fuel with biocomponents FAME (concentration range diesel 0-8 % wt.) and these samples were evaluated by the change of viscosity, density, flash point and further were specify concentration determined amount of fuel FTIR spectroscopy and by apparatus FUEL DILUTION METER. The results were statistically analyzed.

## **KEYWORDS**

engine oil, diesel with the addition of biocomponent, flash point in open cup, Spectro instrument FDM Q600 Fuel Dilution Meter, viscosity, FTIR spectroscopy, fuel contamination, fatty acid methyl ester

# Obsah

<b>1. ÚVOD .....</b>	<b>11</b>
<b>2. PŘÍČINY A DŮSLEDKY KONTAMINACE MOTOROVÉHO OLEJE NAFTOU ..</b>	<b>12</b>
2.1 Příčiny kontaminace motorového oleje naftou .....	12
2.2 Důsledky kontaminace motorového oleje naftou.....	14
2.3 Motorová nafta .....	15
2.4 MEŘO (metylester řepkového oleje) .....	18
<b>2.4.1 Vlastnosti MEŘO.....</b>	<b>21</b>
<b>2.4.2 Teplota varu MEŘO.....</b>	<b>22</b>
2.5 Vliv bioetanolu na parametry motorové nafty .....	22
<b>3. ANALÝZA SOUČASNÉHO STAVU HODNOCENÍ KONTAMINACE OLEJE</b>	
<b>PALIVEM.....</b>	<b>24</b>
3.1 Metody zjišťování kontaminace motorového oleje palivem.....	24
<b>3.1.1 Bod vzplanutí .....</b>	<b>24</b>
<b>3.1.2 Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací (FTIR).....</b>	<b>25</b>
<b>3.1.3 Fuel Sniffer .....</b>	<b>26</b>
<b>3.1.4 Plynová chromatografie .....</b>	<b>27</b>
3.1.5 Viskozita .....	29
<b>3.1.5.1 Dynamická viskozita .....</b>	<b>31</b>
<b>3.1.5.2 Kinematická viskozita .....</b>	<b>31</b>
<b>4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....</b>	<b>38</b>
4.1 Stanovení nafty s přídavkem MEŘO v motorovém oleji přístrojem Fuel Sniffer .....	40
4.2 Vliv průniku nafty s přídavkem biokomponenty do motorového oleje na jeho viskozitu a hustotu .....	42
4.3 Výsledky stanovení bodu vzplanutí v uzavřeném kelímku dle Clevelanda.....	43
<b>Postup měření bodu vzplanutí v uzavřeném kelímku.....</b>	<b>44</b>
4.4 Stanovení nafty s přídavkem MEŘO v motorovém oleji metodou FTIR spektrometrie .....	47
<b>5. KOMPARACE.....</b>	<b>50</b>
<b>6. ZÁVĚR .....</b>	<b>54</b>
<b>7. POUŽITÁ LITERATURA.....</b>	<b>55</b>



# SEZNAM OBRÁZKŮ, TABULEK A GRAFŮ

Tabulka 1 Vlastnosti motorové nafty a MEŘO

Tabulka 2 Vlastnosti metylesterů mastných kyselin rostlinných olejů a nafty

Tabulka 3 Přehled typických skupin a sloučenin charakteristických pro motorové oleje

Tabulka 4 Technické údaje motorové nafty

Tabulka 5 Technické parametry motorového oleje

Tabulka 6 Standardy připravené pro experimentální část

Tabulka 7 Získané hodnoty při měření přístrojem FDM Q600 Fuel Sniffer

Tabulka 8 Získané hodnoty při měření přístrojem Stabinger SVM 3000/G2

Tabulka 9 Naměřené hodnoty při měření bodu vzplanutí v uzavřeném kelímku dle Clevelanda

Tabulka 10 Komparace výsledků měření přístrojem Spectro FDM Q600 Fuel Sniffer

Tabulka 11 Hodnoty koncentrace nafty s přídavkem MEŘO v modelových vzorcích motorového oleje stanovené křížovou validací

Tabulka 12 Výsledky stanovení bodu vzplanutí kontaminovaných olejů čistou naftou (autor tesař) a naftou s MEŘO (autorka Zelená)

Obrázek 1 Schéma atmosférické destilace

Obrázek 2 Schéma zpracování frakcí z atmosférické destilace

Obrázek 3 Schéma průtokového viskozimetru (pro měření dynamické viskozity)

Obrázek 4 Mariotteova láhev

Obrázek 5 Ubbelohdeův viskozimetr

Obrázek 6 Schéma základních typů uspořádání rotačních viskozimetrů

Obrázek 7 Detekční systém vibračního viskozimetru

Obrázek 8 Höpplerův viskozimetr

Obrázek 9 Schéma sil působících na kuličku

Obrázek 10 Nákres plovákového viskozimetru

Obrázek 11 Měřicí přístroj Fuel Sniffer

Obrázek 12 Laboratorní váha Denver Instrument SI-2002

Obrázek 13 Přístroj pro měření teploty vzplanutí podle Clevelenda

Obrázek 14 Spektrogramy všech vzorků motorových olejů kontaminovaných naftou s přídavkem MEŘO

Obrázek 15 Spektrum motorového oleje Shell Helix HX3 15W-40 a motorové nafty

Graf 1 Závislost hodnot koncentrace nafty v motorovém oleji a hodnot naměřených přístrojem Fuel Sniffer

Graf 2 Závislost hodnot kontaminované motorové nafty naměřených přístrojem Stabinger SVM 3000/G2

Graf 3 Závislost kontaminace motorového oleje na bodu vzplanutí

Graf 4 Výsledky měření přístroje Spectro FDM Q600 Fuel Sniffer hodnot pana Tesaře a paní Zelené

Graf 5 Hodnoty bodu vzplanutí pana Tesaře a paní Zelené

# 1. ÚVOD

Analýza klíčových parametrů motorových olejů může sloužit jako základ pro nastavení optimálního času pro jejich výměnu. Tím lze docílit, že není zbytečně vyměňován olej, který by ještě mohl v motoru plnit svoji funkci. Kromě ekonomického dopadu má aplikace analýzy olejů i dopad environmentální. Pokles produkce opotřebených olejů má přímý vliv na množství generovaných nebezpečných odpadů, jakožto i na vynaložené finance na nakládání s nebezpečným odpadem.

Veškeré třecí plochy pohybujících se součástí motoru dopravních prostředků musí být dostatečně mazány, aby nedocházelo k suchému tření, které vždy způsobuje zadíráání a následné znehodnocení třecích ploch. Díky pravidelnému mazání se mezi třecími plochami vytvoří tenká vrstva maziva, tzv. olejový film, který zabraňuje přímému styku třecích ploch v motoru. V dnešní době jsou na maziva kladeny velké požadavky, které rostou úměrně s rychlostí vzájemného pohybu, s narůstajícími tlaky a vyššími provozními teplotami jednotlivých součástí. Od oleje v motorovém oleji se očekává nejenom dobré mazání, ale zároveň i to, aby dobře chladil, utěšňoval, udržoval čistotu motoru, chránil proti korozi a přenášel síly.

V ideálních případech jsou povrchy strojních součástek fyzicky odděleny vrstvou maziva, díky kterému nedochází k přímému kontaktu dvou povrchů a pokud není mazivo znečištěno, tak pracuje stroj s malým třením a dochází k malému opotřebení.

Jednou z nejčastějších příčin, které vedou ke ztrátě mazacích schopností olejové náplně v motoru je kontaminace maziva (oleje) palivem (v případě dieselových motorů naftou s přídavkem biokomponenty).

Palivo obsažené v oleji snižuje jeho viskozitu a zároveň může dojít ke zmenšení tloušťky olejového mazacího filmu pod kritickou mez a následně dochází k rychlejšímu opotřebení třecích ploch součástí motoru.

Z tohoto důvodu je obsah paliva (nafty s biokomponentou) v oleji jednou z důležitých sledovaných vlastností motorových olejů.

Metodami tribotechnické diagnostiky se sleduje koncentrace paliva v motorovém oleji. Do skupiny těchto metod patří nejčastěji stanovení bodu vzplanutí, sledování viskozity, FTIR spektrometrie a plynová chromatografie (jež má však určitá omezení). V současné době se na

trhu objevují nové přístroje na sledování tohoto parametru v oleji, mezi které patří přístroj FUEL DILUTION METER [1].

Diplomová práce je proto zaměřená na komparaci metod, kterými lze průnik paliva s přídavkem biokomponenty do motorového oleje specifikace 15W-40 sledovat.

## **2. PŘÍČINY A DŮSLEDKY KONTAMINACE MOTOROVÉHO OLEJE NAFTOU**

### **2.1 Příčiny kontaminace motorového oleje naftou**

Ke kontaminaci motorového oleje nespáleným palivem dochází vždy, jak při poruše, tak i za normálního provozu. Palivo je tedy v oleji přítomné vždy, ať už se jedná o benzin nebo naftu.

Při provozu motoru dochází k pronikání horkých spalin kolem pístních kroužků do prostoru klikové skříně. Vzhledem k tomu, že spalování není nikdy úplné, obsahují výfukové plyny vždy určitý obsah nespáleného paliva. V případě zážehových motorů se nespálené uhlovodíky oxidují v trojcestném katalyzátoru až na oxid uhličitý a vodní páru. Pokud ale projdou výfukové plyny do klikové skříně, tak se dostanou do styku s olejem. U studených motorů dochází ke kondenzaci par paliva do oleje v mnohem větší míře než u motorů při provozní teplotě. Tímto způsobem se může u motorů dostat do oleje průměrně 1 až 2 % paliva. Tato hodnota je závislá hlavně na provozních podmínkách, ve kterých je motor provozován a zároveň na kvalitě použitého paliva. Pokud paliva (benzin, nafta) mají špatné destilační rozmezí a obsahují těžší frakce, než je běžné, potom nejsou tyto látky dokonale spáleny v motoru.

Maximální přípustnou hranici paliva v motorovém oleji motoru stanovili výrobci na 4 až 5 %. Pokud množství paliva v oleji překročí tuto mez, jde ve většině případů o závadu na motoru. Velmi častou závadou vedoucí ke kontaminaci maziva (motorového oleje) palivem je pronikání přes přepadové potrubí vstřikovacích trysek vznětového motoru [1].

Nejenom kontaminací motorového oleje palivem dochází ke znehodnocování maziva. Dalším velkým problémem, díky kterému dochází ke znehodnocování maziva (motorového oleje) jsou nečistoty v mazivu.

V praxi poté zjišťujeme, o jaké nečistoty jde, jaký mají původ a jak a jakým způsobem ovlivňují technický stav motoru.

Příslušné nečistoty rozdělujeme do několika skupin:

**Nečistoty z vnějšího prostředí:** zdroj znečištění je pro všechny typy spalovacích motorů stejný. Znečištění je způsobeno především netěsností sacího traktu nebo také nedostatečnou filtrací vzduchu. Nejčastěji se jedná o prach z vnějšího prostředí, který je na bázi křemičitých sloučenin. Toto znečištění má pak za následek zvýšení opotřebení součástí motoru a v těch horších případech může dojít až k přídření nebo dokonce zadření daného motoru. Řešením, jak výše zmíněný problém eliminovat je dokonalá těsnost sacího traktu, která je zajištěna kontrolou svarů a pryžových elementů. Dále je zapotřebí kontrola jakosti vzduchového filtru včetně jeho dokonalé těsnosti v nádobách a uložení [13].

**Nečistoty z vnitřního prostředí:** jedná se o nečistoty ze spalovacího procesu. Zřídka to mohou být nečistoty z poškozených těsnících prvků. Nejčastějším kontaminantem jsou saze a další nečistoty ze spalovacího procesu. Tyto nečistoty mají vliv na tvorbu úsad, opotřebení, ucpávání filtrů, na viskozitní změny oleje (zvýšení viskozity) a v neposlední řadě na životnost oleje.

Eliminací těchto nečistot u diesellových motorů je v první řadě kvalitní palivo, technický stav motoru (vstřikovací aparatura, optimalizace spalovacího softwaru, stav pístové skupiny (pístní kroužky) stav sacího a výfukového potrubí, stav katalyzátorů a kvalita filtrace). Pro udržení rozumné kontaminace je používán motorový olej s vysokým obsahem detergentně disperzních přísad.

**Nečistoty z vnitřního prostředí - otěrové kovy:** otěrové kovy se do oleje dostávají z opotřebení a korozivního napadení součástí motoru. Sledovanými prvky v motorovém oleji a jejich potenciálním zdrojem jsou nejčastěji: Fe (pístová skupina, rozvody, atd.), Cu (ložiska, výměník voda x olej, atd.), Cr (pístní kroužky, atd.), Pb (ložiska).

K zabránění výskytu těchto nečistot je potřeba udržovat motor v dobrém technickém stavu a to díky používání kvalitních náhradních dílů včetně motorového oleje, dodržování servisních intervalů, využívání tribodiagnostického sledování motorového oleje, dodržování čistoty při opravách a servisu [13].

## 2.2 Důsledky kontaminace motorového oleje naftou

Na základě zvýšení obsahu paliva (motorové nafty) v motorovém oleji dochází ke snížení viskozity. Důsledkem nízké viskozity je ztenčení mazacího filmu, který má za následek malou únosnost. Na základě porušení celistvosti mazacího filmu dochází ke zvýšení opotřebení daného motoru, které se zvyšuje nárůstkem obsahu paliva v oleji a tím se zároveň snižuje viskozita motorového oleje. Automobilové benzíny obsažené v oleji mají na viskozitu mnohem větší vliv než motorová nafta [1].

Požadavky na složení a kvalitu paliv jsou ovlivňovány nejen požadavky výrobců automobilů, ale i legislativními požadavky na ochranu životní prostředí. Kvalitu paliv ovlivňovaly a ovlivňují požadavky na regulované emise automobilů a na snížení emisí CO<sub>2</sub> při výrobě paliv a také při jejich spalování.

Z tohoto důvodu se přidávají do paliv biokomponenty, v případě motorové nafty se v ČR jedná o MEŘO (metyléster řepkového oleje), kde podle poslední verze ČSN EN 590 mohou motorové nafty obsahovat až 7 % metylesterů mastných kyselin.

U motorů, které spalují benzín a motorovou naftu zjišťujeme kontaminaci motorového oleje palivem jednoduše z bodu vzplanutí a změn viskozity. Pro benzínové motory byly stanoveny limity pro bod vzplanutí minimálně 150 °C a pro naftové motory 170 °C. V provozu se doporučují zejména u naftových motorů hodnoty vyšší [13].

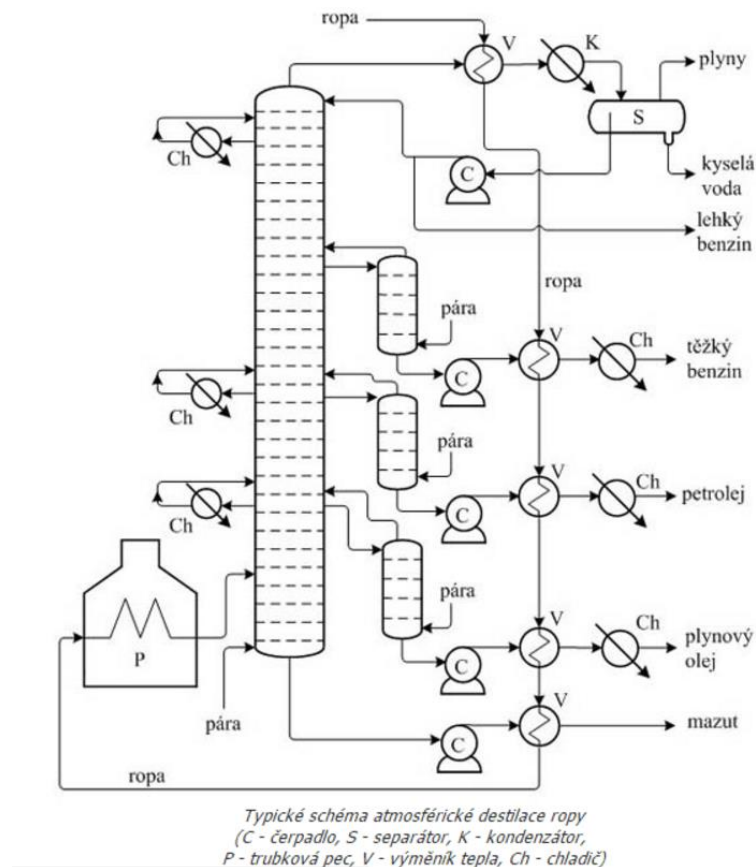
Ke kontaminaci motorového oleje nemusí docházet jenom palivem, ale motorový olej může být kontaminován i vodou a glykolem. Voda způsobí kontaminaci motorového oleje následkem porušení chladicího systému motoru na hlavovém těsnění, na vložkách válců výměníku vody nebo také prasklinou v bloku motoru a v neposlední řadě i kondenzací vzdušné vlhkosti. Obsah vody v motorovém oleji způsobuje jeho pění, zkrácení jeho životnosti a problémy v oblasti opotřebení. K zabránění kontaminace vodou lze předejít kontrolou víčka nalévacího otvoru, kontrolou chladicí soustavy eliminací provozu na krátké vzdálenosti, kdy je motor studený.

K tomu, abychom co nejvíce předešli výše zmíněným problémům je doporučována pravidelná kontrola technického stavu motoru včetně využívání tribodiagnostiky, což může výrazně prodloužit životnost každého motoru [13].

## 2.3 Motorová nafta

Motorová nafta se získává v rafinerii atmosférickou destilací ropy.

- **atmosférická destilace:** provádí se v atmosférické destilační koloně při vyšším tlaku než je tlak atmosférický, což je při tlaku okolo cca 0,15 MPa (Obrázek 1).

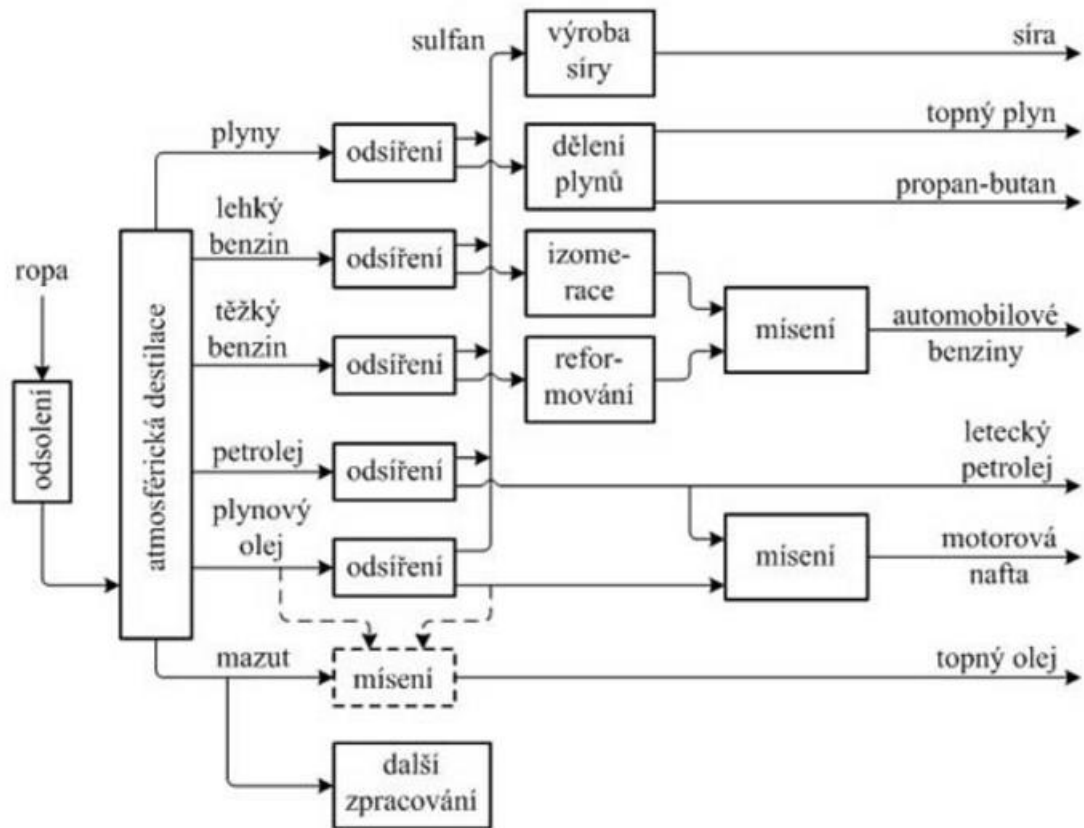


Obrázek 1 Schéma atmosférické destilace [14]

Při výše zmíněné atmosférické destilaci se nejdříve odsolená ropa přehřeje ve výměnících tepla destiláty odtahovanými z destilační kolony na teplotu 280 – 300 °C a poté je ohřáta v trubkové peci na teplotu okolo 360 °C. Poté dochází k rozdělení na jednotlivé frakce podle teploty bodu varu frakcí v destilačních patrech kolony.

Lehký benzín, plyny a vodní pára odchází hlavou kolony přes výměník tepla do kondenzátoru, kde kondenzují. Následně přecházejí do separátoru, kde se odděluje voda. Jako boční frakce se odebírá těžký benzín, petrolej a plynový olej. Dalším produktem je mazut, který je odebírán jako tzv. destilační zbytek [14]. Motorová nafta je frakce petroleje a plynového oleje.

### -frakce petroleje a plynového oleje:



Obrázek 2 Schéma zpracování frakcí z atmosférické destilace [14]

### -rozsah bodu varu (150 – 370 °C):

Motorová nafta je směs kapalných uhlovodíků získávaná z ropy destilací a hydrogenační rafinací vroucí v rozmezí 150 až 370°C [15].

### - aditiva:

Pro zlepšení užitečných vlastností může motorová nafta obsahovat aditiva, jako jsou depresanty, detergenty, mazivostní přísady a inhibitory koroze (viz. text níže) [15].

### V současné době používaná aditiva:

- Antioxidanty
- Detergenty a disperzanty
- Protiotěrové přísady
- Inhibitory koroze
- Modifikátory viskozity



- Přísady proti pění
- Depresanty (zlepšovače bodu tuhnutí)
- Modifikátory tření

### **Antioxidanty:**

Chrání olej před reakcí s kyslíkem (oxidací) a tím zajišťují jeho oxidační stálost. Nepřítomnost antioxidantů v motorovém oleji bývá velmi často příčinou houstnutí motorového oleje za vyšších teplot, tvorby karbonových usazenin a vzniku koroze.

### **Detergenty a disperzanty:**

Funkcí detergentů a disperzantů je omezování tvorby úsad na kovových částech motoru, dále rozptylování studených korozivních kalů, které se v motoru tvoří při jeho činnosti za relativně nízkých teplot.

### **Protiotěrové přísady:**

Aditiva působí především proti opotřebování. Protiotěrové přísady reagují s kovovým povrchem nebo se na něj absorbují, a tím vytvoří ochrannou vrstvu, která při vysokých tlacích a teplotách zabrání přímému kontaktu třecích ploch. V případě setření ochranného olejového filmu z kovových ploch dojde k jeho opětovnému obnovení.

### **Inhibitory koroze:**

Inhibitory chrání veškeré kovové součásti motoru, které jsou v kontaktu s mazivou před korozi. Na povrchové ploše kovu se za pomoci molárních molekul aditiv vytvářejí ochranné filmy. Na základě své polární struktury kolidují s aditivou proti opotřebení, tím pádem mohou omezovat jejich účinek. Zároveň tyto složky neutralizují kyselé složky olejů, a tak zmenšují korozivní opotřebení kovových ploch.

### **Modifikátory viskozity:**

Na základě těchto aditiv se rozšiřuje rozsah viskozity motorového oleje a snižuje závislost viskozity na teplotě. Jedná se o dlouhé řetězce molekul, které jsou ve studeném stavu v oleji svinuté a kladou molekulám motorového oleje relativně malý odpor. Na základě zvyšující se teploty se řetězce molekul rozvinují, nabývají na objemu a vytváří síť ok, které zvlňují pohyb molekul motorového oleje a díky tomu zpomalují snižování viskozitních vlastností motorového oleje.

### **Přísady proti pění:**

Tyto přísady zamezují vytváření pěny na povrchu motorového oleje. Díky snižování povrchového napětí dochází k rychlejšímu odbourávání pěny. Tyto přísady (aditiva) jsou založeny na silikonové bázi a potlačují vznik olejové pěny. Promícháváním motorového oleje se vzduchem dochází k tvorbě výše zmíněné pěny. Pění motorového oleje vede ke stárnutí daného motorového oleje, zároveň to vede ke zvýšení viskozity a stlačitelnosti [9].

### **Depresanty:**

Při nízkých teplotách dochází u minerálních olejů k vylučování krystalů parafinů. Díky těmto aditivům se okolo malých krystalů parafinů vytváří obal, díky kterému se pak následně nemohou spojovat a olej si tak zachovává tekutost mnohem déle.

### **Modifikátory tření:**

Tyto modifikátory na základě fyzikálních sil vytvářejí na kovovém povrchu ochrannou vrstvu. Tato vrstva zabraňuje přímému kontaktu třecích kovových ploch, čímž se sníží úroveň tření na požadovanou hodnotu [9].

## **2.4 MEŘO (metylester řepkového oleje)**

Jedním z typů biopaliv je metylester mastných kyselin (FAME – Fatty acid methyl esters) vyrobený z rostlinných olejů, který je využíván ve spalovacích motorech [2].

Ze začátku používání těchto biopaliv nebyly definované žádné požadavky na kvalitu paliva a na základě toho docházelo k mnoha problémům. Jedním z velkých problémů bylo tvoření úsad v palivovém systému a motorech, dále docházelo k nekontabilitě s těsnícími materiály atd. Díky zavedení směrnice EU o používání biopaliv 2003/30/EC byl zaveden evropský jakostní standart EN 14214, který zpřísnil veškeré požadavky na kvalitu a jakost FAME. Zavedení tohoto standardu bylo podmínkou pro souhlas výrobců automobilů pro maximálně 5% přídavek FAME do motorové nafty. Palivo s výše zmíněným přídavkem se považuje za standardní palivo pro vznětové motory. Veškerá paliva, která jsou na bázi FAME mají cetanové číslo vysoké a v množství do 5 % V/V působí jako mazivostní přísada v motorové naftě. Přídavek FAME (cca 5 – 7 %) do motorového oleje nemá zásadní vliv na složení emisí [8].

V České republice jsou na bázi FAME používány dva druhy paliv. A to směsná motorová nafta s obsahem MEŘO a druhým druhem je palivo složené pouze z FAME (MEŘO). Při používání těchto výše zmíněných paliv je nutné dodržovat a důsledně kontrolovat jakostní standardy. V motorech moderních vozidel s vysokotlakými vstřikovacími systémy je jejich použití možné pouze se souhlasem výrobce automobilů.

Do roku 2020 je požadavkem snížit hodnotu emisí a to až o 6 % a proto jsou stanoveny v zemích Evropské unie indikativní cíle pro výrobce paliv. V současné době se pro vznětové motory v České republice používá motorová nafta s přídavkem až 7 % MEŘO.

Při použití MEŘO a směsné motorové nafty je nutný souhlas daného výrobce a to kvůli kontrole odolnosti pryžových součástí palivového systému před prvním použitím a to s ohledem na vysoký obsah metylesterů mastných kyselin, které na ně působí odlišně ve srovnání s motorovou naftou.

U MEŘO a směsné motorové nafty (Tabulka 1), které jsou definované podle ČSN EN 14214 je kladen důraz na oxidační stabilitu, které se dosahuje povinným přídavkem antioxidační přísady v doporučeném množství. I pro nízkoteplotní vlastnosti se do paliv přidávají různé přísady. V motorech musejí být používány takové pryžové součásti, které jsou kompatibilní s MEŘO. Výrobci vozidel, které jsou homologované pro provoz s FAME doporučují uživatelům dodržování kratších intervalů pro výměnu motorového oleje a to na základě ředění oleje při průniku paliva do olejové náplně a jeho nízké odparnosti v důsledku odlišného destilačního rozmezí ve srovnání s motorovou naftou [8].

V České republice a EU se používá jako nejvhodnější olej řepkový, ale zároveň může být použit i olej slunečnicový. V USA se používá i olej sójový a v zemích tropického pásma se používá olej kokosový.

Jedny z důležitých vlastností pro paliva s obsahem MEŘA jsou: obsah glycerolu, glyceridů, stopový obsah kovů, obsah fosforu a obsah nenasycených esterů mastných kyselin.

Velkou pozornost je potřeba věnovat hlavně obsahu vody a oxidační stabilitě při přepravě, manipulaci a skladování. Oxidační stabilita je ovlivněna způsobem rafinace výchozího oleje, tak i vyrobeného metylesteru. Při nedodržení požadavků na čistotu produktu, dochází ke snížení jeho oxidační stability a zároveň ke tvorbě úsad při skladování i během provozu. A na základě nedodržení těchto požadavků dochází pak v palivovém systému k ucpávání palivových filtrů [8].

Tabulka 1 Vlastnosti motorové nafty a MEŘO [2]

	<b>Nafta</b>	<b>MEŘO</b>
<b>Rormezí bodu varu</b>	150 až 360 °C	300 až 360 °C
<b>Hustota při 20 °C</b>	~ 850 kgm <sup>-3</sup>	~885 kgm <sup>-3</sup>
<b>Viskozita při 40 °C</b>	2,0 – 4,5 mm <sup>2</sup> m <sup>-1</sup>	3,5 – 5,0 mm <sup>2</sup> m <sup>-1</sup>
<b>Bod vzplanutí</b>	> 55 °C	181 °C
<b>Teplota vznícení</b>	220 °C	405 °C
<b>Dolní mez výbušnosti</b>	0,6 % obj.	neuveđeno
<b>Horní mez výbušnosti</b>	6,0 % obj.	neuveđeno

Surovinou pro výrobu bionaft jsou většinou rostlinné oleje (řepkový, palmový, sójový, slunečnicový, lněný, aj.). Dnes se více jak 80 % evropské produkce bionafty vyrábí esterifikací řepkového oleje na metylester řepkového oleje. Bionafty s porovnáním s motorovou naftou mají nižší výhřevnost, vyšší cetanové číslo, mírně vyšší viskozitu, dobrou biologickou odbouratelnost po úniku do země a zároveň obsahují velké množství kyslíku (Tabulka 2).

Tabulka 2 Vlastnosti metylesterů mastných kyselin rostlinných olejů a nafty [3]

Sledovaná veličina	Jednotka	Nafta	Metylester oleje			
			Řepkový	Sójový	Palmový	Slunečnicový
<b>Měr.hmot. (15 °C)</b>	kgm <sup>-3</sup>	830	883 881	889	874	885
<b>Výhřevnost</b>	Mjkg <sup>-1</sup>	42,5	37,3	37,3	37,1	37,2
<b>Viskozita (40 °C)</b>	mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	3	4,3	4,1	4,4	4,1
<b>Cetanové číslo</b>		> 51	52 - 59	51 - 54	63 - 69	51 - 59
<b>Obsah kyslíku</b>	% hm.	< 0,6	10,9	11	11,3	11,9

Bionafta má nízkou tepelnou a oxidační stabilitu, což jsou jednou z její nevhodných vlastností. Přítomnost glycerinu v bionaftě vede ke vzniku úsad při dlouhodobém skladování a tvorbě viskózních směsí, které vedou k ucpávání palivových systémů, především palivových

filtrů. Za růst mikroorganismů a tvorbu kyselých kalů může voda obsažená v bionaftě. Při delším odstavením motoru může dojít k zalepení funkčních součástí palivového příslušenství. Vzhledem k rychlejšímu znehodnocování motorového oleje je doporučována jeho častější výměna. Bionafta působí velice nepříznivě na těsnící materiály palivového příslušenství, pryžové hadice a některé laky a barvy [3].

#### **2.4.1 Vlastnosti MEŘO**

Výhoda MEŘO vzhledem k vznětovým motorům je jeho nenáročná výroba lisováním olejových semen za studena. Vysoká kvalita rostlinného oleje je důležitá pro bezporuchový provoz motoru. Pro bezproblémový chod motoru je potřeba sledovat řadu důležitých parametrů, kterými jsou:

- rozptýlení tuhých částic, které způsobují ucpávání palivového filtru a vstřikovací trysky
- číslo kyselosti – jeho vysoká hodnota může vést ke korozi a opotřebení části motoru a také k degradaci mazacího oleje

MEŘO má následně vliv na tvoření nánosů ve spalovací komoře a zároveň ve výfukovém systému – zvláště DPF (Diesel Particulate Filter – filtr pevných částic). Tvorba popela dlouhodobě v systému DPF je nevratný proces, na rozdíl od vzniku nánosů ve spalovací komoře, což je na rozdíl od DPF proces částečně vratný. Maximální limitní hodnota pro látky, které způsobují tvorbu popela je určena kapacitou nasycení systému DPF popelem.

Porovnáním při použití MEŘO, jako paliva a motorové nafty lze zjistit, že MEŘO jako palivo má oproti motorové naftě vyšší viskozitu a vyšší teplotu varu složek, což je okolo 358 °C a následně tento rozdíl vede k poruchám vstřikovacích a spalovacích komor a také k ucpávání filtrů výfukových plynů [8].

Vlastnostem motorové nafty s přidávkou MEŘO se věnoval i Vojtěch Kumbár a Antonín Skřivánek, kteří došli k tomu, že díky MEŘO a jeho zvyšujícímu se podílu v motorové naftě dochází ke zvýšení hodnot hustoty a dynamické viskozity směsi [17].

## 2.4.2 Teplota varu MEŘO

Oproti běžné naftě se bod varu MEŘA pohybuje ve vyšších hodnotách a to přibližně okolo 355 °C. Vysoký bod varu bionafty způsobuje horší odpařování nafty vstříkované do válce. Neodpařené kapky bionafty se dostávají na stěny válce a následně přes pístní kroužky mohou proniknout do klikové skříně, kde způsobí naředění motorového oleje a následně sníží jeho viskozitu. U dieselových motorů je toto pronikání bionafty normální záležitostí, která se vyznačuje sníženým bodem vzplanutí dané bionafty. Výše zmíněný problém je určující a rozhodující pro výměnu motorového oleje.

Ředění motorového oleje bionaftou vyvolá další negativní vlastnosti bionafty, jako je špatná termooxidační stabilita, která může zapříčinit tvorbu pryskyřičnatých úsad na pístu a váznutí pístních kroužků. Díky této závadě se pak zintenzivní zpětně i pronikání dalšího paliva a bionafty do motorového oleje. Zvýšený obsah bionafty v motorovém oleji je jedním z hlavních problémů při používání bionafty. Vlivem přítomnosti bionafty v motorovém oleji jsou ovlivněny výkonové vlastnosti daného motorového oleje.

Problém ředění motorového oleje bionaftou je mnohem zřetelnější u dieselových motorů, protože mají mnohem větší vůli mezi pláštěm pístu a pístními kroužky. U novějších dieselových motorů jsou nebezpečné některé typy částicových filtrů.

Problémem je vstřík motorové nafty do válce, kde bohužel není všechna nafta odvedena do výfukového traktu, což je důsledkem toho, že určitá část nafty skončí opět v motorovém oleji. Takto kontaminovaný motorový olej je nebezpečný a to z hlediska jeho nesprávné funkce jako oleje. Velký vliv hraje i formulace motorového oleje a přizpůsobení aditivace k neutralizaci některých negativních vlastností dané bionafty [8].

## 2.5 Vliv bioetanolu na parametry motorové nafty

V České republice je kromě metylesteru řepkového oleje dalším vhodným biopalivem bioetanol. V motorech zážehových je využíván bioetanol a u vznětových motorů je využíván metylester řepkového oleje. Jedním z nejjednodušších řešení se však zdá přímé přidávání bioetanolu jako přísady motorové nafty, a to z toho důvodu, že veškeré technické úpravy jsou dosti značně finančně náročné a zároveň už nelze příslušná vozidla provozovat na čistou

motorovou naftu. Na základě tohoto se můžeme setkat s palivy s označením E-diesel (bohužel v České republice nejsou dosud dostupná).

Při aplikaci bioetanolu do motorové nafty musíme řešit několik problémů, které jsou způsobeny rozdílnou chemickou povahou bioetanolu a uhlovodíkového paliva. Mezi hlavní problémy řadíme tlak par, rozpustnost vody, fázovou stabilitu, materiálovou kompatibilitu a koroziivitu.

Provedením laboratorních zkoušek k výše zmíněnému problému se došlo k výsledku, že směs motorové nafty s bioetanolom s ohledem na nízkou stálost směsi naráží na obtížnou mísitelnost. Pro lepší udržení homogenity směsi by byla vhodná aplikace bioetanolu do motorové nafty v co nejkratším možném intervalu a to do okamžiku spálení ve vznětovém motoru.

Bioetanol je velice omezený, jelikož má oproti motorové naftě menší výhřevnost a současně má i výrazně odlišné parametry od standartních paliv, která se využívají ve vznětových motorech (nafta, směsná motorová nafta B30, bionafta B100). Příměs bioetanolu poměrně dost snižuje podíl pevných částic a kouřivost motoru, což bylo zkoumáno v mnoha studiích [7].

Bioetanol by mohl být vhodnou přísadou pro aplikace ve vznětových motorech také v České republice a zároveň by se předešlo negativním účinkům, pokud by se zohlednily rozdílnosti bioetanolu od ropných paliv.

Evropská unie se díky přidáváním bioetanolu a bionafty do současných ropných paliv snaží snižovat produkci oxidu uhličitého a zároveň snižovat spotřebu fosilních paliv.

Bioetanol má mimo jiné i pozitivní dopad na produkci ostatních škodlivých látek. Oproti zážehovým motorům je možnost využití bioetanolu ve vznětových motorech okrajovou záležitostí [7].

## **3. ANALÝZA SOUČASNÉHO STAVU HODNOCENÍ KONTAMINACE OLEJE PALIVEM**

### **3.1 Metody zjišťování kontaminace motorového oleje palivem**

Pro zjišťování obsahu paliva v oleji lze použít různě složité metody tribotechnické diagnostiky [1].

Mezi nejvíce používané metody pro zjišťování kontaminace motorového oleje palivem patří stanovení bodu vzplanutí, FTIR spektrometrie, dále lze usuzovat o přítomnosti paliva v motorovém oleji na základě změny viskozity. Dále se navrhuje nové přístupy a postupy rychlého stanovení paliva v oleji, a mezi ty patří například Fuel Sniffer, kterým se měří tenze par paliva nad vzorkem hodnoceného oleje. Palivo v oleji lze také stanovit plynovou chromatografií, a však tato metoda má určitá omezení [8].

#### **3.1.1 Bod vzplanutí**

V důsledku průniku paliva do motorového oleje dochází ke snížení jeho bodu vzplanutí.

Touto metodou se hodnotí ropné produkty s bodem vzplanutí vyšším než 79 °C na zkušebním přístroji podle Clevelanda v otevřeném kelímku podle normy (ČSN 656212) [1].

Výše zmíněný bod vzplanutí je nejnižší teplota, při které zahříváný vzorek hořlavé kapaliny zahříváný v předepsaném přístroji za stanovených podmínek zkoušky utvoří tolik par, že jejich smísení se vzduchem nad hladinou kapaliny, po přiblížení zkušebního plamínku vzplane a následně zhasne. Bod vzplanutí souvisí s odpařivostí motorového oleje. U olejů kontaminovaných palivem dochází zpravidla ke snížení bodu vzplanutí.

Pokles hodnoty bodu vzplanutí nás tedy informuje o kontaminaci motorového oleje palivem nebo o degradaci oleje a o uvolňování nízkomolekulárních produktů.

Nový olej by měl mít nízkou odparnost a následně poměrně vysoký bod vzplanutí, většinou mezi 230 až 240 °C. Pokud budeme mít bod vzplanutí výrazně nižší, svědčí to o tom, že průnik paliva do motorového oleje je vysoký a tudíž už není vhodné pro další provozování.

Nízké hodnoty bodu vzplanutí (v této práci konkrétně vysoká kontaminace motorového oleje naftou s přidávkem biokomponenty) nás upozorňují, že není vše zcela v pořádku a že může



dojít k závažným problémům (špatná viskozita a následné technické problémy motoru, atd.) [1].

### 3.1.2 Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací (FTIR)

Při výše zmíněné metodě se interferometrický získaný signál převádí matematickou operací - Fourierovou transformací – na infračervené spektrum. Zdrojem záření infračervené oblasti se používá globarová tyčinka. Hlavním a důležitým požadavkem na FTIR spektrometr je kvalitní pohon pohyblivého zrcadla. Veškeré informace, které obsahuje získaný intereogram se z něho získávají Fourierovou transformací. Při analýze získaných spekter se vychází hlavně ze znalosti vlnových délek odpovídajících konkrétním sloučeninám nebo charakteristickým strukturním skupinám. Veškerý přehled typických skupin a sloučenin, které jsou charakteristické pro motorové oleje je uveden v Tabulce 3. FTIR měřicí přístroj se používá pro stanovení oxidace, nitridace, sulfátů, vody, chladících směsí, ředění palivem, sazí a otěrových aditiv v použitých motorových mazacích olejích. Tato metoda je jednou z náročných metod jak ekonomicky, tak i na obsluhu.

Používá se především pro stanovení různých sloučenin v motorovém mazacím oleji. A pro měření a stanovení kontaminace paliva je tato metoda považována za velice nevýhodnou [1].

Tabulka 3: Přehled typických skupin a sloučenin charakteristických pro motorové oleje [1]

Poloha píku/pásu [cm <sup>-1</sup> ]	Sloučenina	Poznámka
3640 - 3540	Voda	V esterových olejích
3600 - 3150 (maximum 3400)	Voda	V ropných olejích
3540	Rozklad esterů	
2000	Saze	
1800 - 1670	Oxidační produkty	
1748	Estery	Syntetické oleje
1650 - 1600	Nitrosloučeniny	
1180 - 1120	Sírné sloučeniny	Sírné přísady, síra z paliva
1070, 1040	Ethylenglykol	Chladicí kapalina
1025 - 960	Protiotěrové přísady	ZDDP
1000	Vysokoteplotní antioxidant	ZDDP
990 - 960	Protiotěrové přísady	TCP
815 - 805	Nafta	
755 - 748	Petrolej	Lehčí složky

### 3.1.3 Fuel Sniffer

Fuel Sniffer (obrázek 11) je moderní a poměrně jednoduché zařízení pro měření obsahu paliva v motorovém oleji, které bylo vyvinuto ve spolupráci s námořnictvem USA. Toto zařízení se zabývá měřením koncentrace palivových výparů, které jsou přítomny v atmosféře nad olejem. Výše zmíněné zařízení pracuje s předpokladem, že výpary paliva v lahvičce nad olejem jsou přímo úměrné přítomnosti paliva v oleji.

K měření používá Fuel Sniffer zabudovaný senzor povrchových akustických vln (SAW). Tento senzor se skládá z piezoelektrického substrátu, do kterého jsou litograficky integrovány elektrody. K zabránění kontaminace různými palivovými výpary je povrch SAW senzoru potažen polymerem. Mechanismem detekce je reversibilní absorpce výparu v polymeru. Po vybuzení zařízení externím napětím o radiové frekvenci dojde ke generování synchronních Rayleighových vln na povrchu zařízení. Jakmile je motorový olej kontaminován palivem, tak dojde ke kontaktu s povrchem senzoru SAW, kde jsou následně tyto páry absorbovány polymerovou vrstvou. Na základě této absorpce dojde ke změně hmoty polymerové vrstvy, čímž se vytvoří odpovídající amplituda a rychlost povrchové vlny. Při použití samokmitajícího oscilátoru, změna rychlosti a Rayleighovy vlny koresponduje s naabsorbovanou hmotností výparu v polymeru a to způsobí změnu frekvence oscilátoru. Tato změna frekvence je základem detekce přístroje Fuel Sniffer [1].

Přístroj Fuel Sniffer nabízí nové možnosti monitorování motorového oleje. Výše zmíněný postup měření může být použit nejen v laboratoři, ale zároveň i v terénu díky jeho rychlému a přesnému měření kontaminace motorového oleje palivem. Pro samotné měření kontaminace stačí malé množství kontaminovaného vzorku a celé měření včetně vyhodnocení trvá přibližně 60 s. Výsledek měření je prezentován v procentech kontaminace motorového oleje palivem [1].



Obrázek 11 Měřicí přístroj Fuel Sniffer [1]

### 3.1.4 Plynová chromatografie

Jednou z nejspolehlivějších metod pro stanovení množství paliva v motorovém oleji je založeno na analýze plynovou chromatografií. Tato metoda je separační metoda, při které se využívá mnohokrát opakované ustanovení rovnováhy mezi dvěma nemísitelnými fázemi. Jedna fáze je vždy mobilní neboli pohyblivá (plyn nebo kapalina) a druhá fáze je stacionární neboli nepohyblivá (tuhá nebo kapalina). Pohybem mobilní fáze je daný vzorek unášen soustavou. Některé složky vzorku mají vyšší afinitu ke stacionární fázi než k fázi mobilní a při pohybu se sdružují více než jiné složky, které se ke stacionární fázi poutají velice špatně. Na základě této skutečnosti se složky postupně od sebe separují.

Výše zmíněná plynová chromatografie se nejvíce používá pro analýzu těkavých látek, které je možno převést do plynného stavu. Vzorek je vnášen do proudu inertního nosného plynu, a ten jej dále unáší kolonou. Zdrojem je tlaková láhev nejčastěji plněná vodíkem, heliem,

dušíkem nebo argonem. Na základě typu použití detektoru se volí konkrétní nosný plyn. Nosný plyn prochází čistým zařízením, v kterém se odstraňují nečistoty. Daný vzorek musíme přeměnit na plyn, abychom ho mohli transportovat. Dávkování daného vzorku provádí dávkovač. V koloně se složky separují na základě různé schopnosti poutat se na stacionární fázi, která je v přístroji umístěna. K testování se používají kapilární nebo náplňové separační kolony. Složky opouštějící kolonu indikuje detektor, který následně reaguje na jejich přítomnost v nosném plynu a vysílá signál, který lze zaznamenat. Výstupní signál z detektoru se vyhodnocuje pro určení druhu a kvantitativního zastoupení složek. V plamenově ionizačním detektoru (Flame Ionization Detector – FDI) je miniaturní hořáček, kde je spalována směs vodíku a vzduchu a je do něj přiveden i výstup z chromatografické kolony. Naproti ústí hořáku je situována kovová elektroda válcového tvaru, na kterou je ze zdroje vloženo napětí; vlastní hořák je uzemněn. Při průchodu pouze nosného plynu plamenem je množství nabitých částic vznikajících při hoření zanedbatelné a následně mezi hořákem a elektrodou prochází velice nízký zbytkový proud. Pokud dojde v plameni ke spálení látky, která vystupuje z chromatografické kolony, tak následně počet iontů a elektronů v prostoru výše zmíněného detektoru vzroste. Rovněž se zvýší elektrická vodivost prostředí a vzroste i hodnota procházejícího proudu. Velikost hodnoty signálu detektoru závisí na typu a koncentraci detekované látky. Finálním výstupem analýzy je signál – chromatogram. Chromatogram je tvořen soustavou píků, které mají různou výšku, plochu a jsou od sebe navzájem různě vzdáleny. Každé složce ze směsi na chromatografu odpovídá jeden pík. Poloha píku na ose x určuje, o jakou látku se jedná, plocha píku určuje koncentraci látky ve směsi. Identifikace píku se provádí tak, že se na stejné separační koloně za stejných experimentálních podmínek provede analýza připravené směsi o známém kvalitativním složení (standardní směs). Pokud dojde ke shodě retenčních časů píků neznámé směsi na chromatogramu s retenčními časy píků směsi o známém složení, tak se jedná o stejné látky. Z ploch nebo výšek píků se určuje koncentrace daných látek.

Pro stanovení obsahu paliva v motorovém oleji je tato výše zmíněná metoda poměrně dost náročná, a to nejen z pohledu finančního, ale i na obsluhu. Proto se v praxi většinou volí jiné možné metody k určování obsahu paliva v motorovém oleji [1].

Motorový olej je během chodu motoru vystaven velice silnému oxidačnímu působení kyslíku a intenzivnímu tepelnému namáhání. Tyto provozní podmínky zapříčiňují změny ve složení motorového oleje, které způsobují jeho následné stárnutí. Při dlouhodobém vystavování motoru těžkému režimu se pohybuje teplota motorového oleje ve vaně motoru okolo 150 °C a okolo 180 °C v ojnicích ložiskách a na prvním pístním kroužku může teplota vystoupat až na 250 °C. U naftových motorů jsou v důsledku vyšších kompresních tlaků a vyšší teploty nasávaného vzduchu teplotní podmínky pro motorový olej mnohem náročnější [8].

V dnešní době jsou motorové oleje vyráběny modernějším způsobem a technologiemi. Jsou za běžných provozních podmínek v olejové vaně motoru oxidačně stabilní. K termooxidačnímu působení dochází v pístové skupině, protože tam je slabá olejová vrstva, která je vystavena vysokému oxidačnímu a především tepelnému namáhání za přítomnosti jiných látek, které mohou oxidaci katalyticky ovlivnit.

Motorový olej nezhodnocuje jenom jeho chemické stárnutí, ale zároveň se na tom podílejí i zbytky nedokonale spáleného paliva (motorové nafty), kondenzovaná voda nebo chladicí kapalina pronikající netěsnostmi, kovové otěrové částice, které jsou součástí motoru, drobné prachové nečistoty nasávané z okolního prostředí a saze u naftových motorů.

Důsledkem těchto všech výše zmíněných vlivů jsou chemické změny oleje a mechanické nečistoty, které přispívají ke snížení parametrů motorového oleje na takovou úroveň, kde je poté nutná kompletní výměna motorového oleje [8].

V důsledku průniku paliva do motorového oleje dochází ke snižování jeho viskozity a zároveň může dojít až ke ztenčení olejového mazacího filmu pod kritickou mez [8].

### **3.1.5 Viskozita**

V současnosti jsou kladeny vysoké požadavky na motorový olej, který má zajistit, jak dostatečné mazání třecích ploch, tak dostatečně dlouhou životnost motoru. Jedním z nejdůležitějších parametrů oleje ovlivňující opotřebení, životnost a chod motoru je jeho viskozita. Viskozita představuje odpor, kterým olej působí proti silám posunujícím jeho nejmenší částice. Viskozita u oleje určuje režim mazání, únosnost a tvorbu mazacího filmu, velikost odporu pohyblivých částí, čerpatelnost a těsnící schopnost. Ke změnám tlaku

a teploty dochází na základě chodu motoru a proto je potřeba, aby se za těchto různě proměnlivých podmínek měnila viskozita co nejméně [1].

Viskozita neboli vnitřní tření je jednou z vlastností reálných kapalin, která se projevuje třením k sobě přiléhajících vrstev kapaliny při jejich vzájemném pohybu. Při pohybu vrstev kapaliny rozdílnými rychlostmi, dochází na jejich rozhraní k tečnému (smykovému) napětí, které brání v pohybu. Vrstva, která je pomalejší, je zrychlována a vrstva, která je rychlejší, je zbrzdována. Napětí mezi nimi je vyvoláno vnitřním třením mezi molekulami kapaliny, tj. vlastní viskozitou kapaliny.

Newton vyslovil předpoklad, že tečné napětí je úměrné rychlostnímu gradientu, což vyjadřuje vztah:

$$\tau = \eta \frac{dv}{dy} = \eta \frac{v}{h},$$

kde  $\eta$  je konstanta úměrnosti nezávislá na rychlosti  $v$  a označuje se jako dynamická viskozita,  $h$  je vzdálenost dvou vrstev kapaliny a  $\tau$  je tečné (smykové) napětí [10], derivace  $\frac{dv}{dy}$  vyjadřuje rychlostní spád ve směru osy  $y$  a nazývá se gradientem rychlosti.

Závislost viskozity na teplotě vyjadřuje tzv. viskozitní index. Čím vyšší je viskozitní index, tím méně se mění viskozita s kolísající teplotou a olej si tak stále udržuje své optimální vlastnosti (pro mazání, utěsňování, chlazení, přenos sil, atd.). Ke změnám viskozity může docházet při používání a opotřebování motorového oleje. Ke snížení viskozity motorového oleje nejčastěji dochází jeho naředěním palivem (motorovou naftou s přídavkem biokomponenty). Obsah paliva (motorové nafty s obsahem biokomponenty) může být jednou z hlavních důvodů změny viskozity motorového oleje, ale zároveň ke zvýšení viskozity může docházet projevem i jiné kontaminace nebo kondenzační nebo polymerizační reakce [1].

Snížením viskozity maziva dochází ke snížení únosnosti mazací vrstvy. Snižování viskozity maziv se projevuje snížením únosnosti mazací vrstvy. Aby se předcházelo snižování únosnosti mazací vrstvy a nedocházelo ke zvyšování opotřebením, jsou oleje aditivovány nejmodernějšími nanotechnologiemi [5]. Přílišné opotřebením se projevuje sníženou životností funkčních ploch strojů.

### 3.1.5.1 Dynamická viskozita

Vyjadřuje sílu, která je nutná, aby se uvnitř kapaliny vrstva o jednotkové ploše pohybovala ve své rovině jednotkovou rychlostí proti druhé rovnoběžné vrstvě vzdálené 1 m. Tudiž jednotkou dynamické viskozity je:  $N m^{-2} s = Pa$ . Další jednotkou je jednotka Poise, která má zkratku 1 P a odpovídá viskozitě 0,1 Pa s.

Převrácenou hodnotou dynamické viskozity je tekutost, což je schopnost dané látky téct, neboli jinak řečeno, že částice tekutých látek se vůči sobě snadno relativně pohybují. Tekutost vypočítáme vztahem [10]:

$$\varphi = \frac{1}{\eta}.$$

### 3.1.5.2 Kinematická viskozita

Průnik paliva do motorového oleje nemá vliv nejenom na změnu viskozity, ale i na jeho hustotu viz vztah níže.

Výše zmíněnou fyzikální veličinu označujeme symbolem  $\nu_k$ . Je to vztah mezi dynamickou viskozitou  $\eta$  a hustotou kapaliny  $\rho$ . Vtáh pro danou kinematickou viskozitu je [10]:

$$\nu_k = \frac{\eta}{\rho}.$$

Jednotkou kinematické viskozity je  $m^2 s^{-1}$  a představuje kinematickou viskozitu kapaliny s hustotou  $1 kg m^{-3}$ , jejíž dynamická viskozita je 1 Pa.

Viskozita kapalin je závislá na teplotě a tlaku. S rostoucí teplotou daná viskozita klesá a s narůstajícím tlakem viskozita vzrůstá. Jelikož je závislost viskozity na tlaku velice nízká, tak se v praxi úplně zanedbává.

K měření viskozity se používá řada viskozimetrů, které jsou založeny na odlišných principech a konstrukcích. Nejvíce používané viskozimetry jsou:

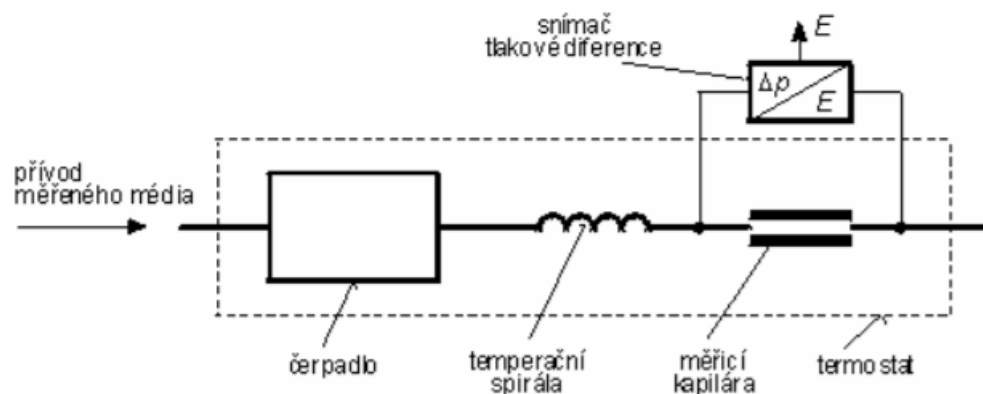
- Průtokové (kapilární)
- Rotační

- Vibrační
- Tělískové
- Plovákové

### Průtokové (kapilární):

Principem tohoto viskozimetru je měření tlakové ztráty v kapiláře při laminárním proudění kapaliny kapilárou.

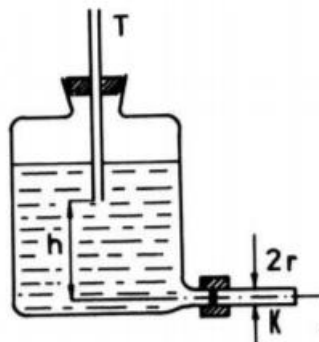
Na schématickém obrázku (Obrázek 3) je znázorněn kapilární viskozimetr. Pro správnou funkci je nutnou podmínkou dodržení konstantního průtoku kapilárou, který je zajišťován čerpadlem. Díky termostatu je udržována konstantní teplota. Snímač tlakové difference poskytuje na výstupu unifikovaný elektrický signál pro dálkový přenos údajů.



Obrázek 3 Schéma průtokového viskozimetru (pro měření dynamické viskozity) [10]

Pro měření viskozity se dále používal **kapilární viskozimetr**, což bylo zařízení v podobě Mariotteova láhev (Obrázek 4) a Ubbelohdeův viskozimetr (Obrázek 5).





Obrázek 4 Mariotteova láhev[10]

**Mariotteova láhev** je určena pro měření dynamické viskozity. Systém lahve zaručuje vytékání kapaliny kapilárou pod stálým přetlakem, který je na základě konstrukce lahve dán rovnicí:

$$p = h \rho g,$$

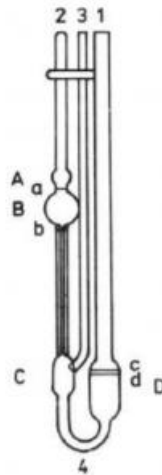
kde  $h$  je výšková odlehlost mezi koncem trubice  $T$  a osou kapiláry  $K$ ,  $\rho$  je hustota a  $g$  je tíhové zrychlení.

Pro měření kinematické viskozity je **používán Ubbelohdeův viskozimetr** (Obrázek 5), který se skládá z několika částí. Jednou z hlavních částí je měrná kapilára, která spojuje baňku  $B$ , s baňkou  $C$ . Zkoumaná kapalina se nechá protékat mezi značkami  $a$ ,  $b$ , čímž je zaručeno, že kapilárou pokaždé proteče stejné množství kapaliny. Pro rychlejší manipulaci je viskozimetr opatřen nádobkou  $D$ , plnicí trubicí  $1$  a zavzdušňovací trubicí  $3$ . Trubicí  $1$  se do viskozimetru nalije tolik zkoumané kapaliny, aby hladina v nádobě  $D$  byla mezi značkami plnění (to je mezi značkami  $c$  a  $d$ ). Přejde se k zahřívání vzorku na požadovanou teplotu a po dosažení potřebné teploty se na konec trubice  $2$  nasadí hadice s balónek. Balónek se stiskne a uzavře se přívod vzduchu do trubice  $3$ . Po uvolnění stisku balónku se nasává měřená kapalina nad značku  $a$ , ale nejvýše však do poloviny objemu baňky  $A$ . Posléze se odpojí balónek a uvolní zavzdušňovací otvor trubice  $3$ . Měřená kapalina (vzorek) se nechá volně stékat kapilárou a měří se doba průchodu hladiny měřené kapaliny mezi značkami  $a$  a  $b$ .

Pro výpočet kinematické viskozity se používá vztah:

$$v_k = kt,$$

kde  $k$ , je kalibrační konstanta přístroje určená měřením kapaliny známé viskozity  $\eta$  a známé hustoty  $\rho$ ,  $t$  je doba průtoku kapaliny mezi ryskami  $a$ ,  $b$  [10].

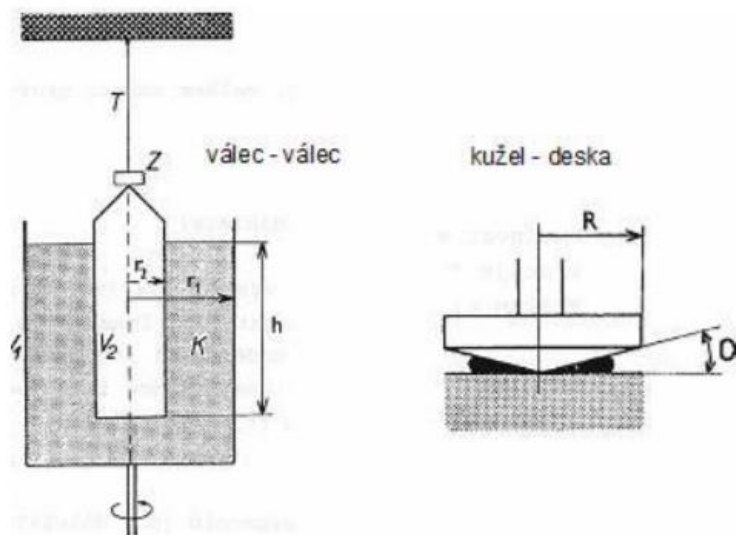


Obrázek 5 Ubbelohdeův viskozimetr[10]

## Rotační

Určení viskozity pomocí rotačního viskozimetru se určuje pomocí síly potřebné pro otáčení předmětu v měřené kapalině. Rotační viskozimetry jsou prováděny ve dvou různých variantách.

První variantou je rotační viskozimetr se dvěma sousými rotačními válci  $V_1$  a  $V_2$  a druhé provedení rotačního viskozimetru je na principu kužel – deska.

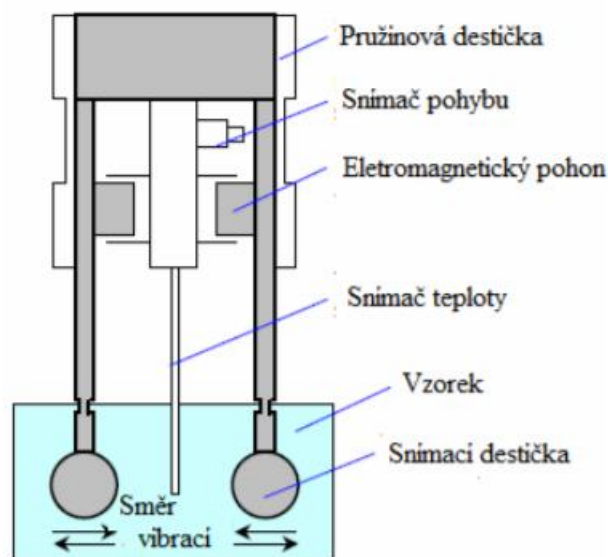


Obrázek 6 Schéma základních typů uspořádání rotačních viskozimetrů [10]

Měřená kapalina v případě rotačního viskozimetru se nachází mezi dvěma sousými válci (na Obrázku 6 je označena písmenem K). Válec V<sub>1</sub> (vnější válec) je uveden do rotačního pohybu úhlovou rychlostí a pro zjištění viskozity se měří moment síly, který působí na válec V<sub>2</sub> (vnitřní válec). K tomu, aby se válec V<sub>1</sub> rozpochoval, slouží motorek, který je k válci V<sub>1</sub> připojen pomocí hřídele. Pokud jsou nám známy poloměry r<sub>1</sub> a r<sub>2</sub>, úhlová rychlost ω, moment síly M a výška smýkané vrstvy h, tak se dynamická viskozita vypočítá [10]:

$$\eta = \frac{M(1/r_1^2 - r_2^2)}{4\pi h \omega} = A \frac{M}{\omega},$$

### Vibrační:



Obrázek 7 Detekční systém vibračního viskozimetru [10]

Ve vzorku kapaliny jsou ponořeny snímací destičky a kmitají směrem podle vyznačených šipek proti sobě. Pružinová destička vibruje s jednotnou frekvencí a je spojena se snímacími destičkami. Tyto kmity jsou buzeny elektromagnetem, který je součástí elektromagnetického pohonu. Mezi destičkou a vzorkem kapaliny vzniká třecí síla a na základě její velikosti se mění amplituda. Vibrační viskozimetr ovládá řídicí elektrický proud vibrující pružinové destičky za účelem vytvoření jednotkové amplitudy. Veličina viskozity je detekována jako součin viskozity a hustoty. Hodnota součinu viskozity a hustoty je zobrazena na displeji

a je brána jako zdánlivá viskozita. Absolutní hodnotu dynamické viskozity vypočítáme podle vztahu [10]:

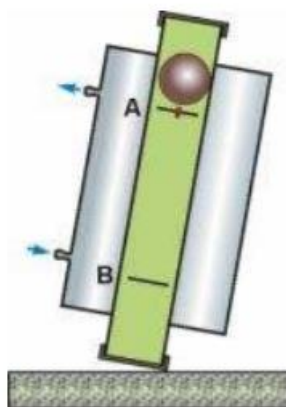
$$\eta = \frac{\eta_{zdn}}{\rho}$$

### Tělískové:

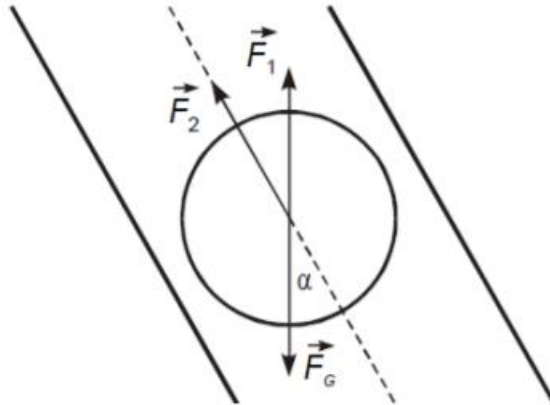
Tento viskozimetr vychází z metody měření viskozity pomocí padající kuličky. Principem výše zmíněného viskozimetru je měření času padající kuličky ve svislé či šikmé trubici. Časový interval pro danou vzdálenost je úměrný viskozitě kapaliny. Tyto přístroje nejsou vhodné pro provozní účely.

Jednou z variant tělískového viskozimetru je Höpplerův viskozimetr (Obrázek 8). Dynamická viskozita se určuje z rychlosti pohybu kuličky v měrné trubici, která je naplněna měřenou kapalinou. Okolo trubice je válcový plášť, kterým protéká temperační kapalina (většinou voda), která je udržována na požadované teplotě. Měrná trubice je od osy odkloněna o úhel  $10^\circ$  a zároveň je opatřena značkami mezi kterými je měřen čas pádu kuličky, která danou trubicí padá příslušnou rychlostí. Kulička pro měření je volena taková, aby její rychlost byla mezi značkami rovnoměrná. Při samotném měření působí na danou trubičku tři síly a to: tíhová síla  $F_G$ , vztlaková síla  $F_1$  a síly odporu prostředí  $F_2$  [10].

$$F_G \cos \alpha - F_1 \cos \alpha - F_2 = 0 .$$



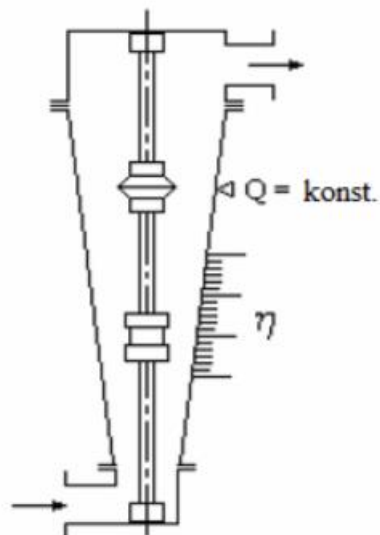
Obrázek 8 Höpplerův viskozimetr [10]



Obrázek 9 Schéma sil působících na kuličku [10]

### Plovákové:

Plovákové viskozimetry měří viskozitu na obdobném principu jako vibrační viskozimetry. Měřená kapalina v konstantním množství protéká kuželovou trubicí. V trubici jsou obsaženy dva plováčky. Plováček v horní části trubice má ostrou hranu v místě nejvyšší rychlosti a není citlivý na změnu viskozity. Zároveň tento plováček zajišťuje konstantní průtok kapaliny  $Q$  a poloha dolního plováčku je úměrná viskozitě měřené kapaliny [10].



Obrázek 10 Nákres plovákového viskozimetru [10]

## 4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Úkolem mé diplomové práce bylo ověření možnosti měření kontaminace motorového oleje motorovou naftou s přídavkem biokomponenty (MEŘO) různými technikami měření.

K přípravě standardů motorového oleje s naftou s přídavkem biokomponenty jsem použila motorovou naftu s označením V Power Diesel Nitro +, kterou jsem natankovala na čerpací stanici Shell (č. stanice: 8086) v Pardubicích. Kvalitativní parametry motorové nafty jsou uvedeny v Tabulce 4.

Tabulka 4 Technické údaje motorové nafty V Power Diesel Nitro + (ČSN EN 590 (2010) [11])

<b>Země původu</b> <b>Druh PHM</b> <b>Norma</b>		<b>Česká republika</b> <b>V Power Diesel Nitro+</b> <b>ČSN EN 590 (2010)</b>	
	<i>Jednotka</i>	<i>Min.</i>	<i>Max.</i>
Bod vzplanutí	°C	Nad 55	-
Karbonizační zbytek (vztaženo na 10 % dest.zbytku)	% (m/m)	-	0,30
Obsah popela	% (m/m)	-	0,01
Obsah vody	mg/kg	-	200
Celkový obsah nečistot	mg/kg	-	24
Hustota	kg/m <sup>3</sup>	820	845
Viskozita	mm <sup>2</sup> /s	2,00	4,5
Obsah síry	mg/kg	-	10
Cetanové číslo		51	-
Cetanový index		46	-
FAME/Obsah methyesterů mastných kyselin	%(V/V)		7,0

Na této samé čerpací stanici jsem zakoupila i motorový olej Helix HX3 15W – 40, který jsem výše zmíněnou motorovou naftou s přídavkem MEŘO postupně kontaminovala. Bylo připraveno deset standardů motorového oleje s přídavkem motorové nafty V Power Diesel Nitro+ v rozsahu koncentrací 0-7,62 % hm.

Tabulka 5 Technické parametry motorového oleje [11]

<b>Helix HX3 15W - 40</b>	
Počáteční bod varu a rozmezí bodu varu	>280 °C odhadované hodnoty
Bod vzplanutí	242 °C
Horní mez výbušnosti	Typické 10 % (V)
Dolní mez výbušnosti	Typické 1 % (V)
Tlak páry	< 0,5 Pa (20 °C)
Relativní hustota par	>1
Relativní hustota	0,879 (15 °C)
Hustota	879 kg/m <sup>3</sup>
Rozpusťnost ve vodě	Zanedbatelná
Teplota samovznícení	320 °C
Kinematická viskozita	13,33mm <sup>2</sup> /s (100 °C) 97,94 mm <sup>2</sup> /s (40 °C)

Vzorky motorového oleje Helix HX3 15W – 40 byly koncentrovány motorovou naftou V Power Diesel Nitro + v rozsahu 0 – 7,6 %. Příprava a navažování vzorků probíhalo v laboratoři univerzity na kalibrované laboratorní váze Denver Instrument SI-2002 (Obrázek 12) s přesností 0,01 g za pomoci odměrných (skleněných) válců o objemu 250 ml.



Obrázek 12 Laboratorní váha Denver Instrument SI-2002 [autor]

Před zahájením samotného měření pro experimentální část diplomové práce jsem si postupně připravila deset vzorků motorového oleje s definovaným množstvím motorové nafty s přídavkem biokomponenty do předem připravených plastových laboratorních uzavíratelných nádobek o objemu 250 ml.

Pro správné měření musela být uzavíratelná laboratorní lahvička naplněna do  $\frac{3}{4}$  jejího objemu, čemuž odpovídalo 187,5 ml zkoumaného kontaminovaného roztoku.

Tabulka 6 Standardy připravené pro experimentální část [autor]

Standardy	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
skutečná koncentrace nafty v motorovém oleji [%]	0,00	0,94	1,89	2,86	3,84	4,76	5,23	5,70	6,67	7,62

#### 4.1 Stanovení nafty s přídavkem MEŘO v motorovém oleji přístrojem Fuel Sniffer

Přístroj Fuel Sniffer se musí před samotným měřením řádně zkalibrovat, aby byly měřené hodnoty co nejpřesnější. Ke kalibraci byl použit vzorek, který obsahoval 5 % paliva (motorové nafty s přídavkem biokomponenty) v motorovém oleji. Výše zmíněné zařízení požaduje pouze jeden kalibrační bod vzhledem k tomu, že SAW senzor má lineární odezvu. Koncentrace standardu musí být 5 %, což je střední bod dynamického rozsahu.

Po provedení řádné kalibrace byla provedena na každém z deseti připravených vzorků dvě měření. Mezi jednotlivými měřeními bylo provedeno vždy jedno měření „na prázdno“ (spuštění daného přístroje bez vzorku). Toto měření bez vzorku bylo prováděno z důvodu ověření absence zbytkových výparů v měřicí cestě a senzoru [4].

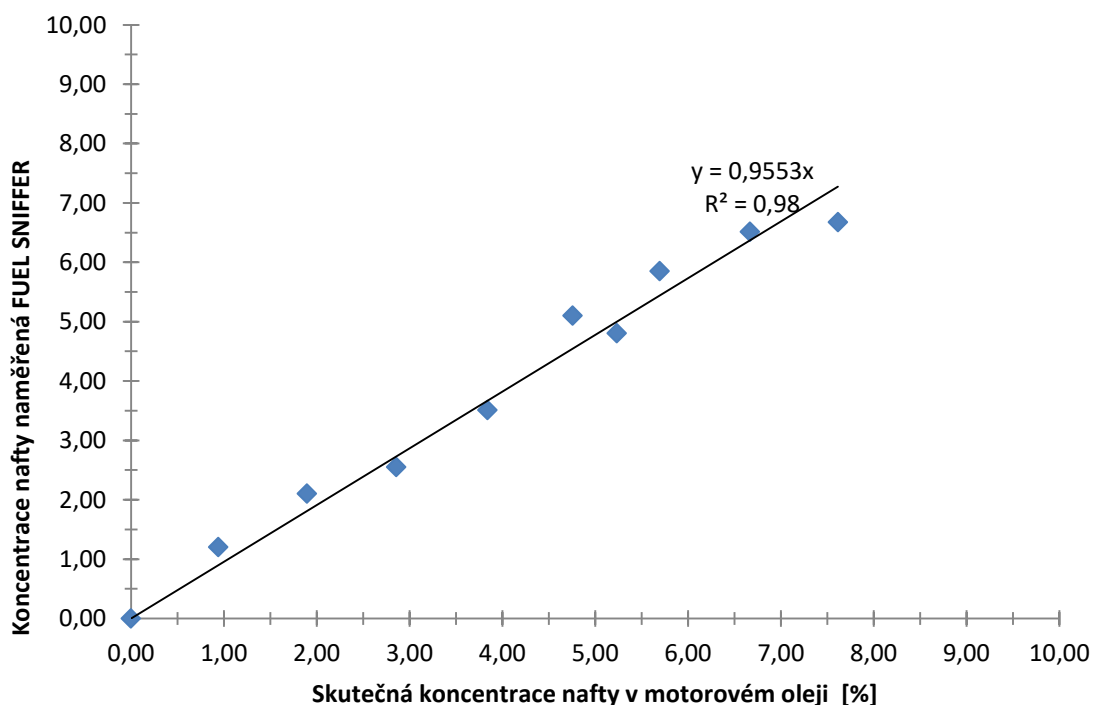
Výše zmíněný měřicí přístroj Spectro FDM Q600 Fuel Sniffer lze používat, jak k měření v laboratoři, tak i k měření kontaminace motorového oleje naftou v terénu. K samotnému měření kontaminace je použito jenom malé množství vzorku. Výstupními parametry jsou hodnoty procentuálního zředění motorového oleje motorovou naftou s přídavkem biokomponenty. Získané výsledky všech standardů jsou uvedeny v Tabulce 7.



Tabulka 7 Získané hodnoty při měření přístrojem FDM Q600 Fuel Sniffer [autor]

pořadové číslo	skutečná koncentrace nafty v motorovém oleji [%]	FUEL SNIFFER	FUEL SNIFFER	FUEL SNIFFER zprůměrování hodnot 1. a 2.měření v [%]
		koncentrace paliva v motorovém oleji v [%] 1.měření	koncentrace paliva v motorovém oleji v [%] 2.měření	
1	0,00	0,00	0,00	0,00
2	0,94	1,20	1,20	1,20
3	1,89	2,20	2,00	2,10
4	2,86	3,10	2,00	2,55
5	3,84	3,92	3,10	3,51
6	4,76	5,00	5,20	5,10
7	5,23	5,20	4,40	4,80
8	5,70	6,10	5,60	5,85
9	6,67	6,72	6,30	6,51
10	7,62	7,65	5,70	6,68

Na grafu 1 je vynesena závislosti koncentrace nafty v oleji stanovená přístrojem FUEL SNIFFER na skutečné koncentraci nafty v oleji.



Graf 1 Závislost hodnot koncentrace nafty v motorovém oleji a hodnot naměřených přístrojem Fuel Sniffer [autor]

Jak je patrné z grafu, tak bylo dosaženo lineární závislosti s rovnicí přímky  $y = 0,9553x$ , kde korelační koeficient dosahoval hodnoty 0,99, tj. silné závislosti.

#### 4.2 Vliv průniku nafty s přídavkem biokomponenty do motorového oleje na jeho viskozitu a hustotu

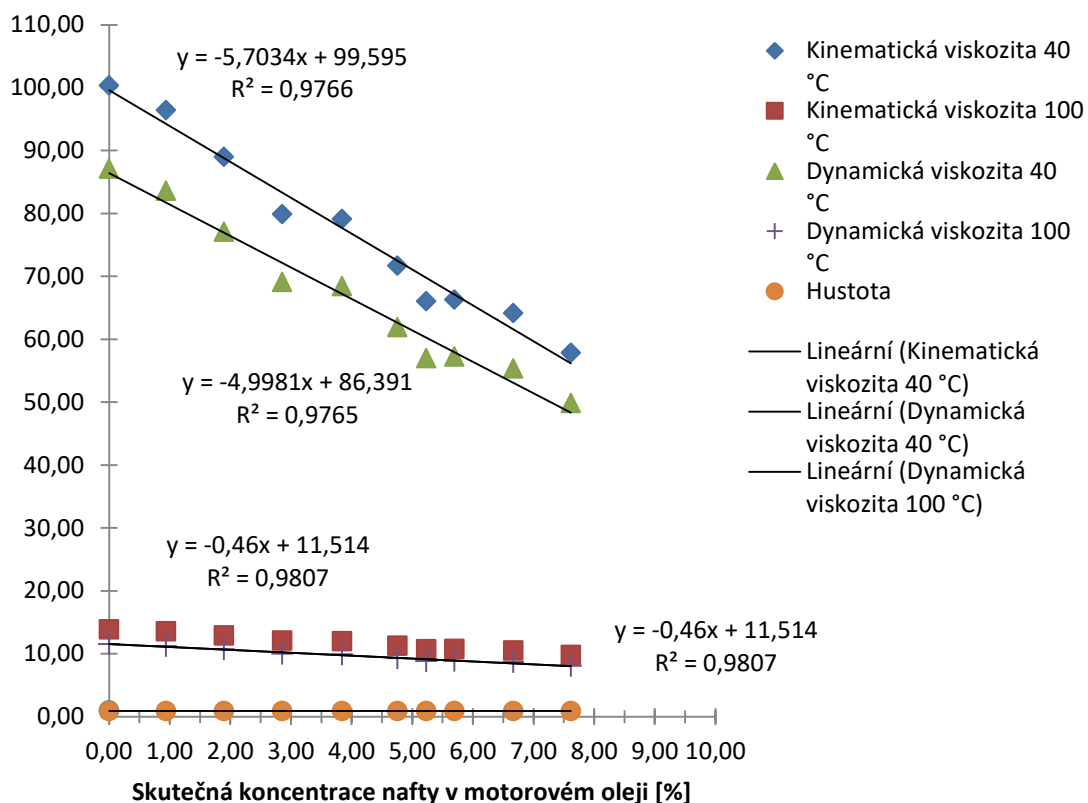
Přípravené vzorky byly analyzovány na přístroji Stabinger SVN 3000/G2 [12].

K měření na výše uvedeném přístroji byly použity stejné vzorky (viz tabulka 6) jako u měření na přístroji Fuel Sniffer. Jednalo se opět o deset vzorků s různou procentuální kontaminací paliva (motorová nafta s přídavkem biokomponenty) v motorovém oleji.

Získané výsledky jsou uvedeny v Tabulce 8.

Tabulka 8 Získané hodnoty při měření přístrojem Stabinger SVM 3000/G2 [autor]

vzorek	skutečná koncentrace nafty v motorovém oleji [%]	kinematická	kinematická	dynamická	dynamická	hustota [g/cm <sup>3</sup> ]
		viskozita [mm <sup>2</sup> /s] 40 ° C	viskozita [mm <sup>2</sup> /s] 100 ° C	viskozita [Pa] 40 ° C	viskozita [Pa] 100 ° C	
1	0,00	100,35	13,88	87,07	11,51	0,88
2	0,94	96,40	13,54	83,60	11,23	0,88
3	1,89	88,96	12,89	77,07	10,68	0,88
4	2,86	79,88	12,06	69,10	9,97	0,88
5	3,84	79,10	11,97	68,42	9,90	0,88
6	4,76	71,70	11,25	61,89	9,28	0,88
7	5,23	66,00	10,69	56,96	8,81	0,88
8	5,70	66,30	10,74	57,22	8,85	0,88
9	6,67	64,13	10,50	55,32	8,65	0,88
10	7,62	57,83	9,80	49,82	8,07	0,88



Graf 2 Závislost hodnot kontaminované motorové nafty naměřených přístrojem Stabinger SVM 3000/G2 [autor]

Z výše naměřených hodnot vyplývají obecně uváděná doporučení výrobců automobilů, tj. že motorový olej by se měl měnit v případě změny viskozity v rozmezí 20 – 30 % vzhledem k původní hodnotě viskozity oleje. Této změně v mé experimentální části diplomové práce odpovídají 4–5 % motorové nafty v oleji.

V Grafu 2 jsou vyčísleny rovnice regresní přímky závislosti jednotlivých viskozit na koncentraci nafty s přidavkem biokomponenty v motorovém oleji na základě kterých lze predikovat chování olejů v motoru.

### 4.3 Výsledky stanovení bodu vzplanutí v uzavřeném kelímku dle Clevelanda

Jako další metodu pro zkoušení vlivu kontaminace oleje motorovou naftou byla vybrána metoda stanovení bodu vzplanutí v otevřeném kelímku dle Clevelanda podle normy (ČSN 656212) [1]. Výše zmíněná metoda byla prováděná stejně jako ty předešlé v laboratoři Univerzity Pardubice v Doubravicích při teplotě v rozmezí cca 20 - 22 °C.

Pro výše zmíněnou metodu stanovení bodu vzplanutí byly použity stejné vzorky jako při měření u výše zmíněných metod.



Obrázek 13 Přístroj pro měření teploty vzplanutí podle Clevelenda [12]

Teplota vzplanutí, je nejnižší teplota, při které zahříváný vzorek motorového oleje vyvine tolik par, kdy jejich směs se vzduchem, která se vytvoří nad hladinou zahříváného vzorku, při přiblížení zkušebního plamene vzplane a opět zhasne.

Na základě zjištění bodu vzplanutí (ve stupních Celsia) se posléze zařazuje motorový olej do třídy hořlavosti kapalin, což je zároveň požárně bezpečnostní charakteristikou.

Teplota vzplanutí souvisí zároveň též s odpařivostí daného motorového oleje. Snížení teploty vzplanutí u motorových olejů je důsledkem kontaminace motorového oleje palivem (motorovou naftou s přídavkem MEŘO).

### **Postup měření bodu vzplanutí v uzavřeném kelímku**

Zkušební nádobka se naplnila vzorkem (motorový olej kontaminovaný motorovou naftou) po rysku na nádobce a následně byl umístěn na plotýnku ohřívacího přístroje. Vedle ohřívacího přístroje se umístil kovový stojan, do kterého se umístil teploměr. Teploměr se upevnil na stojan tak, aby byl umístěn uprostřed nádobky se vzorkem a spodní měřicí část teploměru byla umístěna 4 - 6 mm nade dnem nádobky (kelímku) se vzorkem. Následně

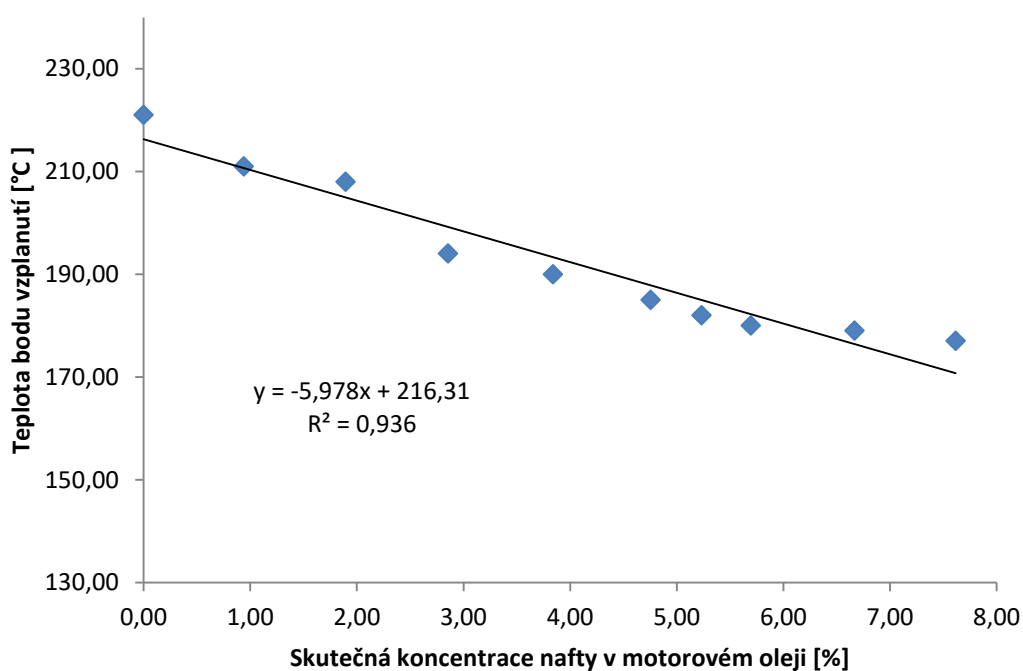
se zapálil zkušební plynový hořák a velikost plamene se seřídila tak, aby délka plamene plynového hořáku nepřesahovala „délku“ cca 4 mm.

Pomocí otočného regulátoru teploty na ohřívacím přístroji se nastavila teplota tak, aby teplota daného zkušební vzorku stoupala poměrně rychle a to o cca 14 až 17 °C/min. Po dosažení teploty cca 56 °C pod očekávaným bodem vzplanutí (nekontaminovaného motorového oleje), byla intenzita ohřevu snížena tak, aby rychlost nárůstu teploty byla 5 °C/min až 6 °C/min. Tento rychlostní nárůst teploty byl udržován až do té doby, dokud nedošlo ke vzplanutí vzorku. Při dosažení teploty nižší cca o 25 °C pod očekávaný bod vzplanutí se začalo s aplikací zkušební plamene vždy při nárůstu teploty zkoušeného vzorku vždy o 2 °C. Plynovým plamenem se pohybovalo přes střed zkušební nádoby (kelímku) vodorovně nepřerušovaným půlkruhovým pohybem po dobu cca 1 vteřiny v obou směrech. Jakmile došlo k bodu vzplanutí za atmosférického tlaku okolí, tak se daná teplota zkušební vzorku odečetla na teploměru v době, kdy zkušební plamen způsobil, že se páry vzniklé nad zkušebním vzorkem vznítily. Vzniklý plamen se rozšířil po povrchu zkoušeného vzorku a poté samovolně uhasl. Po vznícení byl zastaven přívod plynu do plynového hořáku a následně byl vypnut i ohřívací přístroj, který ohříval zkušební vzorek v nádobce. Zkušební vzorek byl z ohřívacího přístroje za pomoci rukojeti sejmout a následně byl odložen na podložku bokem, aby došlo k jeho zchlazení. Po následném zchlazení byl vzorek z nádoby (kelímku) vylit do nádoby k tomu určené v laboratoři. Vychladlá nádobka byla řádně vyčištěna a usušena papírovým ubrouskem. Před dalším stanovením se přístroj i kelímek nechal minimálně 15 minut vychladnout.

Tímto výše zmíněným způsobem se postupovalo u všech připravených deseti zkušebních vzorků. U každého vzorku byla provedena vždy dvě zkušební měření, a jejich výsledky byly zprůměrovány.

Tabulka 9 Naměřené hodnoty při měření bodu vzplanutí v uzavřeném kelímku dle Clevelanda [autor]

skutečná koncentrace nafty v motorovém oleji [%]	množství nafty [g]	množství motorového oleje [g]	teplota vzplanutí [°C]
0,00	0,00	164,83	221,00
0,94	1,55	163,16	211,00
1,89	3,12	161,55	208,00
2,86	4,70	159,88	194,00
3,84	6,32	158,21	190,00
4,76	7,82	156,56	185,00
5,70	9,36	154,93	180,00
6,67	10,95	153,28	179,00
7,62	12,50	151,63	177,00



Graf 3 Závislost kontaminace motorového oleje na bodu vzplanutí [autor]

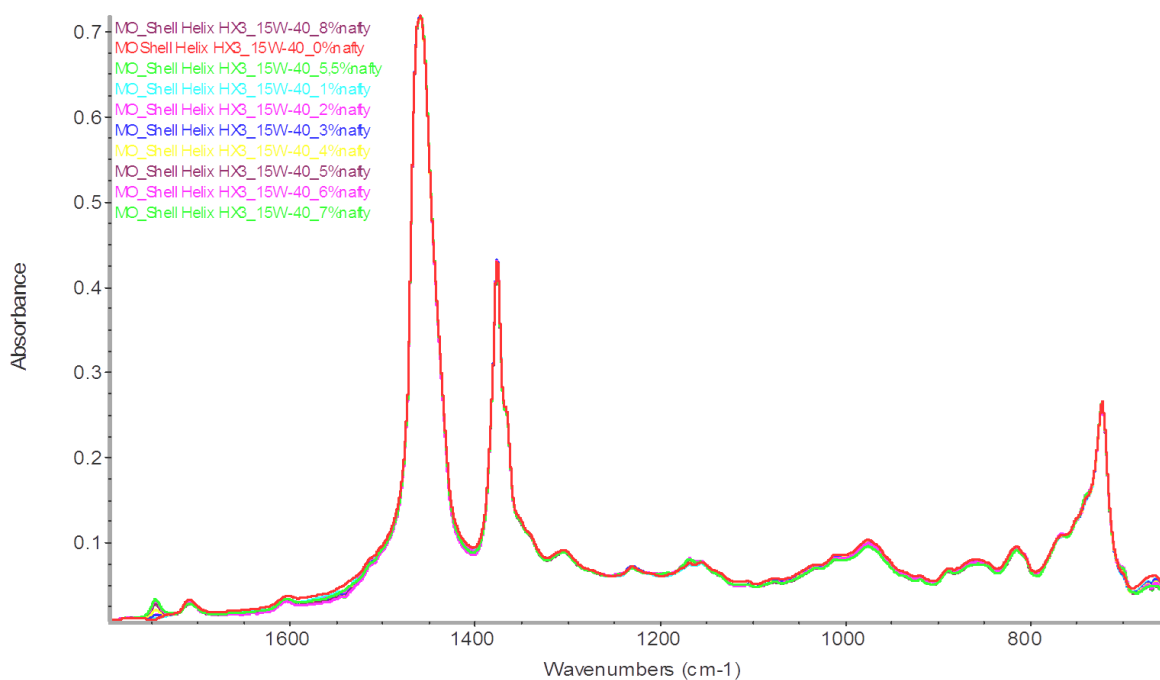
Bylo dosaženo těsného proložení bodů vzplanutí rovnicí přímky s  $R=0,97$ . Rovnice přímky lze zapsat jako  $y = -5.978x + 216.31$ , z čeho vyplývá, že průnik motorové nafty s přísávkem biokomponenty v rozmezí 4–5 % odpovídá teplotě vzplanutí 192– 186 °C.

#### 4.4 Stanovení nafty s přidavkem MEŘO v motorovém oleji metodou FTIR spektrometrie

Infračervená spektra modelových vzorků motorového oleje Shell Helix HX3 15W-40 s přidavkem motorové nafty s MEŘO (v rozsahu koncentrací 0–7,62 % nafty v oleji) byla zaznamenána spektrometrem Nicolet iS10 (Thermo Scientific, Inc., USA) s ATR nástavcem (krystal ZnSe) technikou úplné zeslabené reflektance. Software OMNIC umožňuje nastavení parametrů spektrometru, řídí vlastní měření a provádí požadované následné operace se spektry. Spektra vzorků byla měřena ve spektrálním rozsahu 4000–650  $\text{cm}^{-1}$ . Parametry měření: rozlišení 4  $\text{cm}^{-1}$ , počet akumulací spektra 64.

Pro vytvoření kalibračního modelu stanovení nafty s přidavkem MEŘO v motorovém oleji FTIR spektrometrií a jeho validaci byla naměřená data zpracována počítačovým programem TQ analyst verze 8 (Thermo Scientific, Inc., USA).

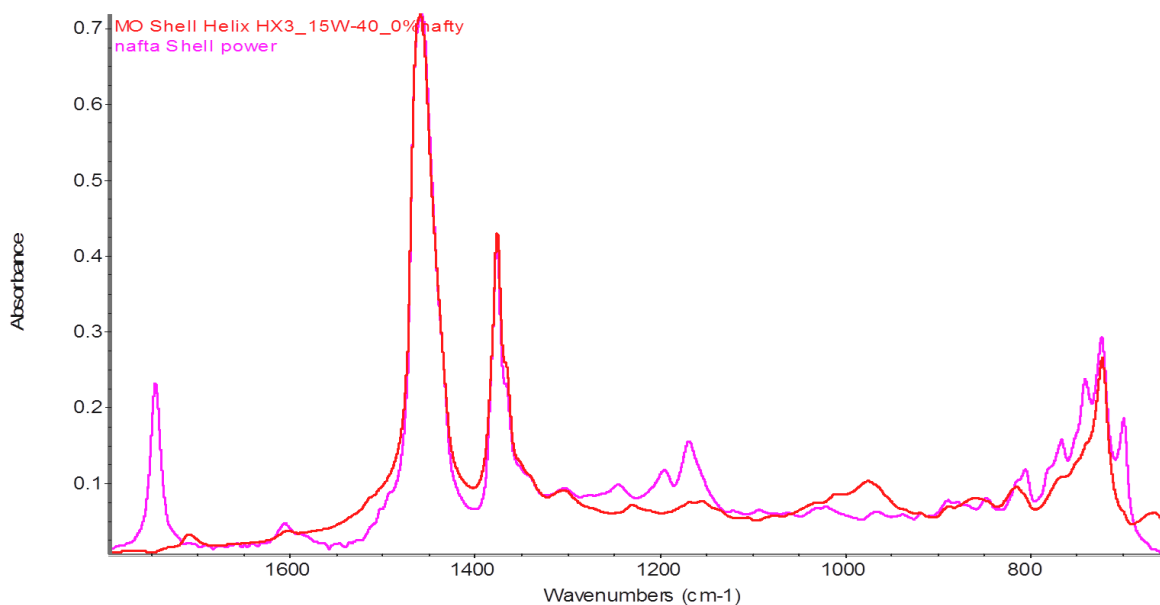
Na níže uvedeném obrázku jsou spektrogramy všech změřených vzorků.



Obrázek 14 Spektrogramy všech vzorků motorových olejů kontaminovaných naftou s přidavkem MEŘO

Na základě již publikované práce [18] byly pro konstrukci FTIR kalibračního modelu použita regresní metoda nejmenších čtverců (PLS regrese). Kalibrace je postup, kterým se vytvoří matematický popis závislosti mezi koncentrací nafty v olejích a veličinou určující vlastnost měřeného systému, tj. absorpčních spekter. Pro kalibraci byly vybrány spektrální oblasti, kde

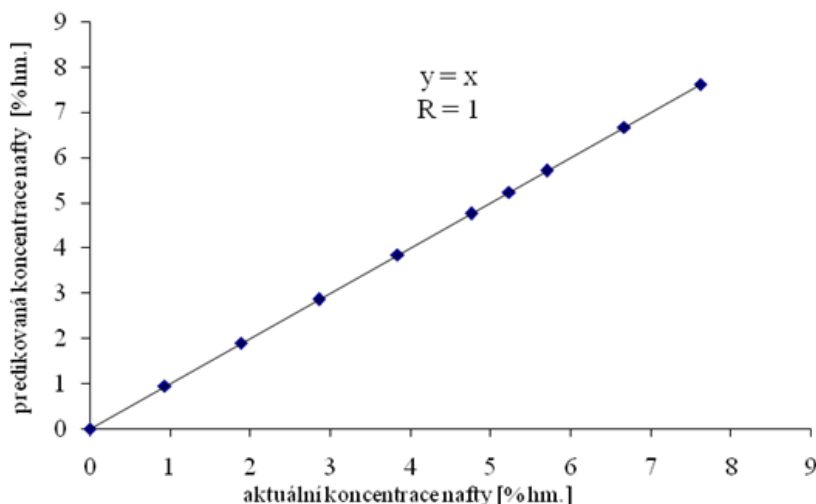
změna absorpance co nejvíce korelovala se změnou koncentrace nafty v motorovém oleji. Na Obrázku 15 je spektrogram vzorku testovaného motorového oleje bez přídavku nafty a spektrum čisté motorové nafty. Jednalo se spektrální oblast v rozsahu vlnočtů 836–690  $\text{cm}^{-1}$  a maximální výšku pásu v rozsahu vlnočtů 1760–1733  $\text{cm}^{-1}$  náležející C=O vazbě obsažené v methylesteru řepkového oleje.



Obrázek 15 Spektrum motorového oleje Shell Helix HX3 15W-40 a motorové nafty

Bylo dosaženo velmi silné závislosti s korelačním koeficientem (R) dosahujícího hodnoty 1 mezi hodnotami koncentrace nafty v motorovém oleji predikovanými PLS modelem za použití 9 hlavních komponent a skutečnými koncentracemi nafty ve vzorcích oleje. Chyba kalibrace modelu RMSEC dosahovala hodnoty  $0,442 \cdot 10^{-6} \% \text{ hm}$ .





K posouzení spolehlivosti vytvořeného kalibračního modelu slouží validace. Vzhledem k tomu, že nebyl k dispozici nezávislý soubor externích validačních vzorků, byla k ověření predikční schopnosti modelu použita metoda křížové validace [19], která spočívala ve vyloučení jednoho kalibračního vzorku motorového oleje z kalibračního souboru; ostatní vzorky se použily jako kalibrační a validační vzorek se vyhodnotil. Tento postup se opakoval se všemi vzorky [19].

Výstupem této diagnostiky je korelační koeficient křížové validace ( $R_{cv}$ ) [20], který dosahoval hodnoty 0,97 a střední kvadratická chyba křížové validace RMSECV (Root Mean Square Error of Cross Validation) [20], jejíž hodnota byla 0,569 % hm. Výsledky ověření koncentrace motorové nafty s přídavkem MEŘO v motorovém oleji křížovou validací jsou uvedeny v následující Tabulce 11.

Tabulka 11 Hodnoty koncentrace nafty s přídavkem MEŘO v modelových vzorcích motorového oleje stanovené křížovou validací

aktuální koncentrace nafty v oleji [% hm.]	koncentrace nafty v oleji stanovená křížovou validací [% hm.]
0,00	0,48
0,94	1,55
1,89	2,21
3,84	3,05
4,76	5,23
5,23	5,71
5,70	5,09
6,67	7,12
7,62	6,86

Z výše uvedené Tabulky 11 je patrná důležitost ověření kalibračního modelu. Přestože modelem FTIR\_PLS regrese byly predikovány hodnoty koncentrace nafty ve vzorcích motorového oleje identické se skutečností, křížovou validací byly zaznamenány difference až kolem 0,79 % hm.

## 5. KOMPARACE

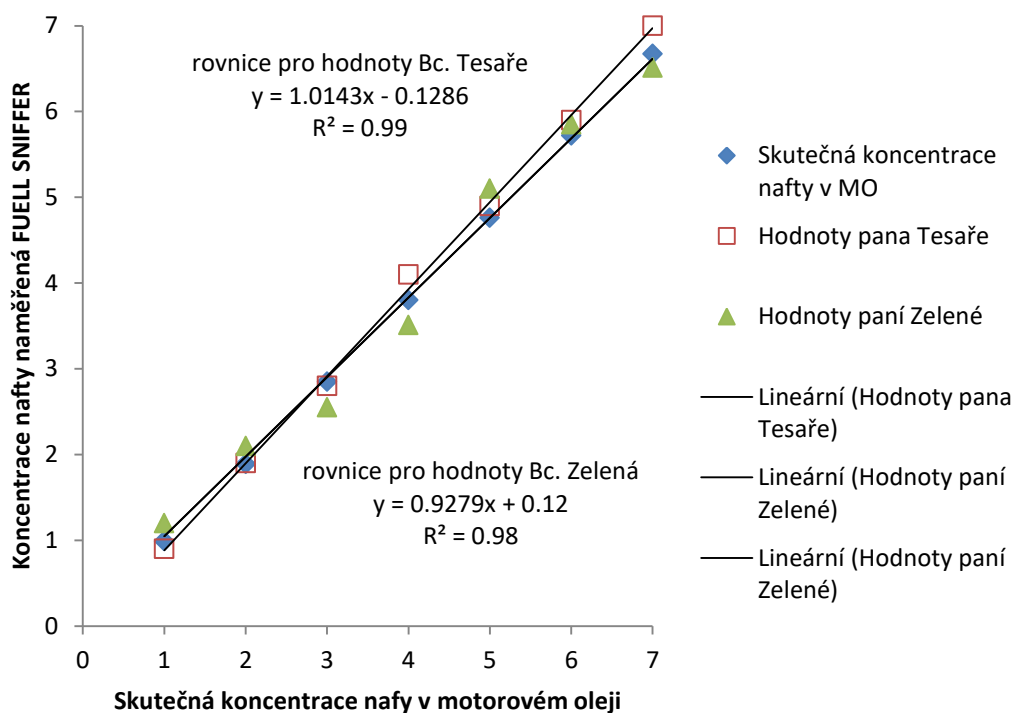
Jedním z cílů mé diplomové práce bylo provést porovnání mnou získaných výsledků stanovení kontaminace motorového oleje s přídavkem MEŘO s výsledky stanovení kontaminace motorového oleje bez přídavku biokomponenty, které byly součástí diplomové práce Bc. Martina Tesaře.

K porovnání rozdílu mezi kontaminovaným motorovým olejem naftou a naftou s přídavkem biokomponenty jsem použila výsledné tabulky a grafy z měření přístrojem Fuel Sniffer uvedené v diplomové práci Bc. Tesaře a moje experimentální výsledky. V tabulce 10 jsou uvedena data, z kterých se vycházelo při komparaci.

Tabulka 10 Komparace výsledků měření přístrojem Spectro FDM Q600 Fuel Sniffer [autor]

<b>množství paliva v oleji [%]</b>	<b>skutečná koncentrace nafty v motorovém oleji [%]</b>	<b>množství paliva v oleji Fuel Sniffer Tesař [%]</b>	<b>množství paliva v oleji Fuel Sniffer Zelená [%]</b>
1,0	0,99	0,9	1,20
2,0	1,89	1,9	2,10
3,0	2,85	2,8	2,55
4,0	3,80	4,1	3,51
5,0	4,76	4,9	5,10
6,0	5,72	5,9	5,85
7,0	6,67	7,0	6,51
8,0	7,62	7,9	6,68

V Grafu 4 jsou vyneseny hodnoty uvedené v tabulce 10.



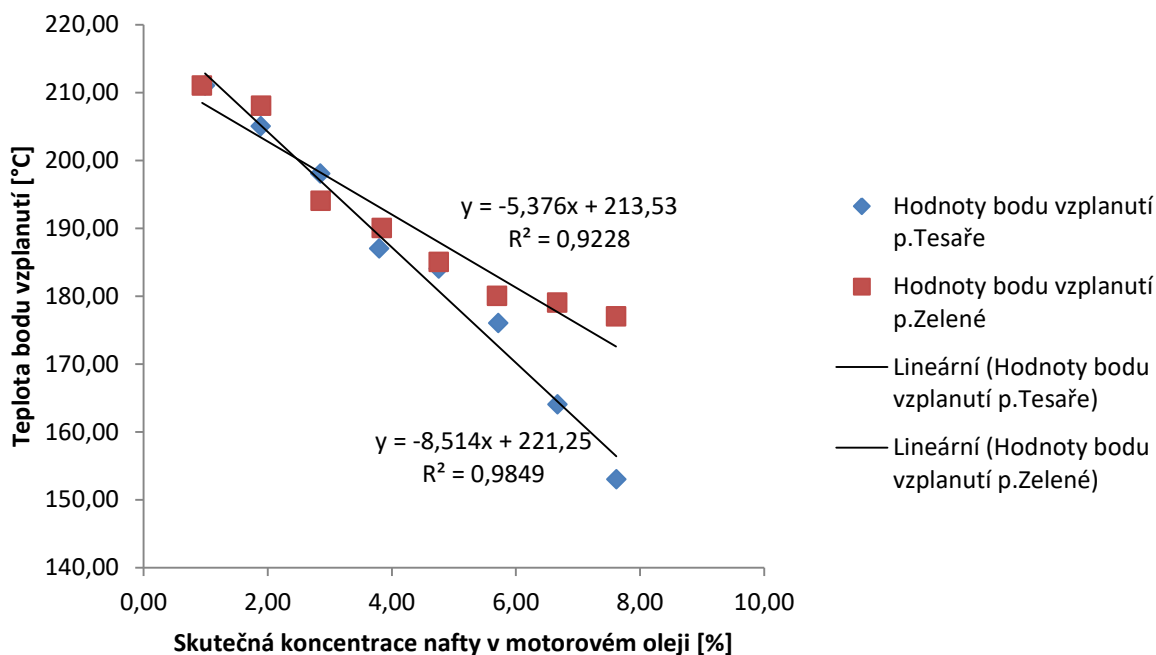
Graf 4 Výsledky měření přístroje Spectro FDM Q600 Fuel Sniffer hodnot pana Tesaře a paní Zelené [autor]

V Grafu 4 je vynesena závislost koncentrace čisté nafty (viz diplomová práce Bc. M. Tesař) a nafty s přídavkem cca 6 % MEŘO (diplomová práce autorky J. Zelené) v motorovém oleji specifikace 15W-40 stanovená přístrojem Spectro FDM Q600 Fuel Sniffer na její skutečné koncentraci v modelových vzorcích oleje. Z rovnic regresních přímek uvedených v grafu je zřejmé, že přístroj FDM Q600 Fuel Sniffer detekuje nižší koncentrace nafty v motorovém oleji, než odpovídá skutečnosti. V případě motorové nafty s přídavkem MEŘO je tento rozdíl ještě vyšší, což je způsobeno strukturou molekuly MEŘO a jeho fyzikálními vlastnostmi (viz tab. 1).

Tabulka 12 Výsledky stanovení bodu vzplanutí kontaminovaných olejů čistou naftou (autor tesař) a naftou s MEŘO (autorka Zelená) [autor]

skutečná koncentrace nafty v motorovém oleji [%] Zelená	teplota vzplanutí [°C] Zelená	skutečná koncentrace nafty v motorovém oleji [%] Tesař	teplota vzplanutí [°C] Tesař
0,94	211,00	0,99	211,00
1,89	208,00	1,89	205,00
2,86	194,00	2,85	198,00
3,84	190,00	3,80	187,00
4,76	185,00	4,76	184,00
5,70	180,00	5,72	176,00
6,67	179,00	6,67	164,00
7,62	177,00	7,62	153,00

Výše uvedená data byla pro komparaci vynesena do Grafu 5 závislosti bodu vzplanutí motorového oleje na jeho kontaminaci motorovou naftou.



Graf 5 Hodnoty bodu vzplanutí pana Tesaře a paní Zelené

Nový olej musí mít nízkou odparnost a tedy i poměrně vysoký bod vzplanutí. Pokud dojde k průniku motorové nafty do olejové náplně, jeho bod vzplanutí se sníží. Za limitní hodnotu se uvádí u vznětových motorů teplota vzplanutí 180–190 °C. Tyto obecně uváděné hodnoty jsou v souladu s výsledky, které prezentoval Bc. Tesař v své diplomové práci [16].

Pokud porovnáme hodnoty bodu vzplanutí oleje kontaminovaného čistou naftou s výsledky bodu vzplanutí pro olej kontaminovaný naftou s MEŘO (viz Graf 5), tak je patrné, že MEŘO v naftě má za důsledek vyšší hodnotu vzplanutí, tj. průnik nafty s MEŘO v koncentraci 4–5 % by odpovídal po dosazení do rovnice regresní přímky uvedené v Grafu 5 bodu vzplanutí 187–192 °C.

## 6. ZÁVĚR

S ohledem na enviromentální a ekonomické aspekty je potřeba šetřit ropnou surovinou. Z tohoto důvodu se rozvíjejí metody tribotechnické diagnostiky, kterými lze sledovat aktuální parametry provozovaných olejových náplní a na základě výsledků zkoušek optimalizovat jejich výměnné intervaly. Aktuální vlastnosti použité olejové náplně závisí nejen na provozním zacházení s daným zařízením, výkonu motoru, ale také na degradačních procesech oxidačního a tepelného namáhání provozovaných olejů a jejich kontaminaci produkty spalování, ořetrovými kovy a vnitřními či vnějšími kontaminanty.

Cílem diplomové práce bylo stanovení kontaminace motorového oleje naftou s přídavkem biokomponenty a komparace získaných výsledků. Byly připraveny modelové standardní vzorky motorového oleje specifikace 15W-40 s přídavkem motorové nafty s biokomponentou MEŘO (v rozsahu koncentrací motorové nafty 0-7,6 % hm.) a u těchto vzorků byla hodnocena změna viskozity, hustoty, bodu vzplanutí a obsah paliva přístrojem FUEL DILUTION METER. Dále byla vypracována metodika stanovení koncentrace obsahu paliva v motorovém oleji FTIR-PLS spektrometrií.

Získané výsledky byly vyhodnoceny a v případě stanovení nafty s MEŘO v motorovém oleji přístrojem FUEL DILUTION METER a stanovení bodu vzplanutí v otevřeném kelímku konfrontovány s výsledky diplomové práce Martina Tesaře, který hodnotil motorový olej s čistou naftou.

Jak vyplývá z výsledků experimentální části práce, tak přídavek MEŘO do nafty má dopad na parametry a vlastnosti motorového oleje. MEŘO v naftě snižuje hodnotu koncentrace paliva v oleji stanovenou přístrojem FUEL DILUTION METER ve srovnání s čistou naftou. Naopak v případě stanovení bodu vzplanutí motorového oleje kontaminovaného naftou s MEŘO v rozmezí 4–5 % byly zjištěny vyšší hodnoty (187–192 °C) oproti hodnotám oleje kontaminovaného čistou naftou.

## 7. POUŽITÁ LITERATURA

- [1] SEJKOROVÁ, Marie, GLOS, Josef: *Moderní metody zjišťování kontaminace motorových olejů palivem* – Univerzita obrany Brno. Fakulta vojenských technologií; Katedra bojových a speciálních vozidel. Liptovský Mikuláš : AOS LM, 2009. 7 s.
- [2] VĚŽNÍKOVÁ, Hana, et al. *Vliv přídavku MEŘO na požárně-technické charakteristiky motorové nafty*. 2010.
- [3] BILÍK, Michal. *Motory na alternativní paliva*. 2010.
- [4] Glos, J, Slavík, O.: Měření kontaminace motorového oleje palivem. In Sborník mezinárodní konference "Opatřebení Spolehlivost Diagnostika 2010". Brno, Univerzita obrany, 2010, ISBN 978-80-254-8507-1.
- [5] VESELÁ, Kateřina; PEXA, Martin; MAŘÍK, Jakub. Změna viskozity motorového oleje při použití paliva E85. *Listy Cukrovarnické a Řepařské*, 2016, 132.
- [6] ČSN, ENISO. 2719: Stanovení bodu vzplanutí v uzavřeném kelímku podle Penskyho-Martense. 2004.
- [7] HÖNIG, Vladimír; SMRČKA, Luboš. Vliv bioetanolu na parametry motorové nafty. *Listy cukrovarnické a Řepařské*, 2016, 32.1.
- [8] CAPOUCH, Jakub. *Vliv zbytkových biosložek z motorové nafty na vybrané vlastnosti motorových olejů*. 2012.
- [9] HAMERSKÝ, Aleš. *Hodnocení znečištění motorových olejů*. 2012.
- [10] KVASNICA, Jozef. Jednotková struktura fyzikálních vzorců. *Pokroky matematiky, fyziky a astronomie*, 1991, 36.2: 106-115.
- [11] Interní informace čerpaní stanice Shell
- [12] SEJKOROVÁ, Marie. *Metody tribotechnické diagnostiky*. 1. Vyd. Vysoká škola báňská–Technická univerzita Ostrava/Univerzita Pardubice, 2013, 111.
- [13] KLAPKA, Jiří, NOCC TESWOR, a.s., Velvary, *Kontaminace v provozu motorových olejů* [online]. [cit. 2016-11-06]. Dostupný z: [www.atdcr.cz/web/document/cms\\_library/228.pdf](http://www.atdcr.cz/web/document/cms_library/228.pdf)
- [14] Základní zpracování ropy [online]. [cit. 2016-11-06]. Dostupný z: <http://oenergetice.cz/technologie/ropa-prumysl/zpracovani-ropy-1-cast-zakladni-zpracovani-ropy/>
- [15] TOLÁŠ, Josef. *Sorbenty pro zásahy při úniku těkavých organických látek při haváriích při přepravě a v provozu*. Pardubice, 2009. 39 s. Bakalářská práce. Univerzita Pardubice. Fakulta dopravní. Vedoucí práce Ing. Marie Sejkorová, Ph. D.
- [16] TESAŘ, Martin. *Palivo v olejové náplni*. Pardubice, 2016. 75 s. Diplomová práce. Univerzita Pardubice. Fakulta dopravní. Vedoucí práce Ing. Marie Sejkorová, Ph. D.

- [17] KUMBÁR, Vojtěch, et al. Temperature Dependence Viscosity and Density of Different Biodiesel Blends. *Acta Universitatis Agriculturae et Silviculturae Mendelianae Brunensis*, 2015, 63.4: 1147-1151.
- [18] Oliveira, J. S., Montalvão, R., Daher, L., Suarez, P. A., & Rubim, J. C. Determination of methyl ester contents in biodiesel blends by FTIR-ATR and FTNIR spectroscopies. *Talanta*, 2006, 69(5), 1278-1284.
- [19] HAALAND, David M.; THOMAS, Edward V. Partial least-squares methods for spectral analyses. 1. Relation to other quantitative calibration methods and the extraction of qualitative information. *Analytical Chemistry*, 1988, 60.11: 1193-1202.
- [20] YENIAY, Ozgür; GOKTAS, Atilla. A comparison of partial least squares regression with other prediction methods. *Hacettepe Journal of Mathematics and Statistics*, 2002, 31.99: 99-111.