

Utjecaj baznih ulja i aditiva na svojstva motornih ulja za podmazivanje

Štefanac, Ivan

Undergraduate thesis / Završni rad

2021

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:235:297163>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-10-03**

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Ivan Štefanac

Zagreb, 2021.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Mentor:

Prof. dr. sc. Davor Ljubas, dipl. ing.

Student:

Ivan Štefanac

Zagreb, 2021.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći navedenu literaturu i stečena znanja tijekom studija. Rad je napravljen pod vodstvom prof. dr. sc. Davora Ljubasa na Katedri za inženjerstvo vode i okoliša i u Laboratoriju za vodu, gorivo i mazivo.

Zahvaljujem mentoru prof. dr. sc. Davoru Ljubasu, kao i laborantu Marku Skozritu na pomoći, savjetima i uloženom vremenu prilikom izrade završnog rada. Također, zahvaljujem asistentici Zrinki Švagelj na pomoći pri mjerenju viskoznosti.

Ivan Štefanac



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za završne ispite studija strojarstva za smjerove:
procesno-energetski, konstrukcijski, brodstrojarski i inženjersko modeliranje i računalne simulacije

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa: 602 - 04 / 21 - 6 / 1	
Ur.broj: 15 - 1703 - 21 -	

ZAVRŠNI ZADATAK

Student: **Ivan Štefanac**

Mat. br.: 0035195123

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Utjecaj baznih ulja i aditiva na svojstva motornih ulja za podmazivanje**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Influence of base oils and additives on the properties of engine lubricating oils**

Opis zadatka:

Motorna ulja za podmazivanje kompleksne su mješavine baznih ulja i aditiva. Ta ulja, kao glavno tribološko sredstvo u motorima, moraju rješavati sve veća mehanička, kemijska i termička opterećenja, i to tako da doprinose smanjenju trošenja materijala, štednji energije, produženju intervala zamjene i sniženju troškova eksploatacije. Tijekom njihovog skladištenja, a pogotovo tijekom primjene, dolazi do mnogobrojnih fizikalno-kemijskih promjena koje se jednim imenom nazivaju degradacijom ulja. Brzina degradacije, ili starenja ulja, ovisi o vrsti i sastavu baznog ulja, ali i o primijenjenim aditivima. Navedeni zahtjevi koje mazivo može i treba ispuniti prepoznaju se uvođenjem klasifikacije maziva i propisanih standarda razine njihove kvalitete, tj. specifikacija.

Kroz ovaj rad potrebno je:

- objasniti osnovne pojmove iz područja tehnologije pripreme motornih ulja za podmazivanje,
- pojasniti moderne klasifikacije motornih ulja i detaljno opisati njihove razine kvalitete,
- istražiti vrste i grupe danas primjenjivanih aditiva za navedena maziva,
- objasniti principe djelovanja (fizikalne i kemijske) za svaku vrstu aditiva, posebno naglašavajući njihov doprinos u sprječavanju trošenja, trajnosti i djelovanju prema okolišu,
- utvrditi postoje li ograničenja u dodavanju određenih grupa aditiva u motorna ulja i detaljno ih obrazložiti te pronaći i opisati norme kojima je to regulirano,
- na primjeru najmanje dva kvalitativno različita motorna ulja analitičkim postupcima odrediti neke od parametara ulja na temelju kojih je moguće prepoznati utjecaj aditiva dodanih u ulja kao i vrste baznog ulja na vrijednosti tih parametara (npr. starenje ulja, indeks viskoznosti, sadržaj pepela i dr.).

U radu navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

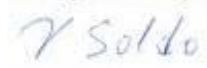
Zadatak zadan:
30. studenoga 2020.

Datum predaje rada:
1. rok: 18. veljače 2021.
2. rok (izvanredni): 5. srpnja 2021.
3. rok: 23. rujna 2021.

Predviđeni datumi obrane:
1. rok: 22.2. – 26.2.2021.
2. rok (izvanredni): 9.7.2021.
3. rok: 27.9. – 1.10.2021.

Zadatak zadao:


Prof. dr. sc. Davor Ljubas

Predsjednik Povjerenstva:

Prof. dr. sc. Vladimir Soldo

SADRŽAJ

POPIS SLIKA	3
POPIS TABLICA.....	4
SAŽETAK.....	5
SUMMARY	6
1 UVOD.....	7
2 TEHNOLOGIJA PRIPREME MOTORNIH ULJA ZA PODMAZIVANJE.....	8
2.1 Bazna ulja.....	8
2.2 Podjela baznih ulja po grupama prema API-u	9
2.3 Vrste baznih ulja	11
2.3.1 Parafinska bazna ulja	11
2.3.2 Bijela ulja	11
2.3.3 Bazna ulja vrlo visokog indeksa viskoznosti (VHVI)	11
2.3.4 Gas-to-liquid (GTL) bazni fluidi.....	12
2.3.5 Polialfaolefini (PAO)	12
2.3.6 Naftenska bazna ulja	13
2.3.7 Biljna ulja (prirodni esteri).....	13
2.3.8 Sintetski esteri	14
2.4 Tehnološki postupci proizvodnje baznih ulja	14
2.4.1 Destilacija	14
2.4.1.1 Vakuumska destilacija	15
2.4.2 Deasfaltizacija.....	15
2.4.3 Hidrokrekiranje	16
2.4.4 Uklanjanje voska (Odvoštavanje).....	17
2.4.4.1 Odvoštavanje pomoću otpala (SDW) i katalitičko odvoštavanje (CDW) ...	17
2.4.4.2 Hidroizomerizacija.....	17
2.4.4.3 ISODEWAXING®	18
2.4.5 Hidrotretiranje / Hidrofinišing	19
2.4.6 Proces proizvodnje baznih ulja grupe I.....	19
2.4.7 Proces proizvodnje baznih ulja grupe II i III	21
2.4.7.1 Proces proizvodnje Gas-to-liquid (GTL) baznih fluida	22
2.4.8 Proces proizvodnje baznih ulja grupe IV	23
2.4.9 Proces proizvodnje baznih ulja grupe V	23
3 ADITIVI.....	24
3.1 Površinsko aktivni aditivi.....	25
3.1.1 Inhibitori korozije	25
3.1.2 Modifikatori trenja	26
3.1.3 Aditivi protiv trošenja	26
3.1.3.1 ZDDP (Cink dialkilditiofosfati).....	27
3.1.3.2 Pojašnjenje problema vezanih uz primjenu ZDDP-a.....	27
3.1.4 Aditivi za ekstremni tlak	29
3.1.5 Aditivi protiv pjenjenja	29
3.1.6 Emulgatori i Deemulgatori.....	30
3.2 Volumensko aktivni aditivi.....	30

3.2.1	Modifikatori viskoznosti	30
3.2.2	Modifikatori točke tečenja	31
3.2.3	Disperzanti	32
3.2.4	Deterdženti	32
3.2.5	Antioksidansi	32
4	KLASIFIKACIJE I SPECIFIKACIJE MOTORNIH ULJA	33
4.1	Klasifikacija motornih ulja prema SAE	33
4.2	Klasifikacija motornih ulja prema API	35
4.3	ACEA specifikacije motornih ulja	37
4.4	Specifikacije proizvođača motora / vozila Volkswagen	38
4.5	Odabir odgovarajuće specifikacije motornog ulja	39
5	LABORATORIJSKO ISPITIVANJE MOTORNIH ULJA	44
5.1	Ukupni kiselinski broj i ukupni bazni broj.....	45
5.1.1	Postupak ispitivanja ukupnog kiselinskog broja TAN.....	46
5.1.2	Rezultati ispitivanja ukupnog kiselinskog broja TAN.....	51
5.2	Viskoznost.....	51
5.2.1	Postupak određivanja dinamičke viskoznosti na 20 °C i 40 °C.....	52
5.2.2	Rezultati ispitivanja dinamičke viskoznosti na 20 °C i 40 °C.....	53
5.3	Gustoća.....	54
5.3.1	Postupak određivanja gustoće na 20 °C i 40 °C	54
5.3.2	Rezultati ispitivanja gustoće na 20 °C i 40 °C.....	55
5.4	Plamište.....	55
5.4.1	Postupak ispitivanja plamišta.....	56
5.4.2	Rezultati ispitivanja plamišta.....	57
5.5	Sulfatni pepeo	58
5.5.1	Postupak određivanja sulfatnog pepela.....	58
5.5.2	Rezultati određivanja sulfatnog pepela.....	61
6	ZAKLJUČAK.....	62
	LITERATURA.....	63

POPIS SLIKA

Slika 1. Odvaga potrebne količine mazivog ulja.....	47
Slika 2. Odvagani uzorak nakon postupka tariranja.....	47
Slika 3. Prikaz pokusa utvrđivanja kiselinskog broja ulja: a) raspored potrebnih kemikalija u laboratorijskom digestoru, b) odmjerne tikvice s uzorcima toluena i izopropanola, c) miješanje kemikalija na magnetnoj miješalici.	48
Slika 4. Prikaz mogućih obojenja uzorka prilikom utvrđivanja TAN-a	50
Slika 5. Eksperimentalni postav za mjerenje dinamičke viskoznosti rotirajućim tijelom	52
Slika 6. Određivanje gustoće mazivog ulja na a) 20 °C i b) na 40 °C.	54
Slika 7. Eksperimentalni postav za određivanje plamišta ulja u otvorenom lončiću.....	56
Slika 8. Prikaz tijeka pokusa utvrđivanja sulfatnog pepela: a) trenutak zapaljenja ulja, b) prikaz potpomaganja procesa izgaranja plinskim plamenikom, c) ostatak (naslage ugljika) nakon izgaranja na otvorenom.....	59
Slika 9. a) Žarenja ostatka od spaljivanja ulja u laboratorijskoj peći na 775 °C, b) ostatak nakon žarenja	60

POPIS TABLICA

Tablica 1. <i>Usporedba kategorija prema API</i>	35
Tablica 2. <i>Dopuštene vrijednosti fosfora, sumpora i HTHS viskoznosti prema API</i>	36
Tablica 3. <i>Dopuštene vrijednosti sulfatnog pepela, fosfora, sumpora, HTHS viskoznosti i minimalnog ukupnog baznog broja TBN prema ACEA</i>	37
Tablica 4. <i>Popis ispitivanih motornih ulja</i>	44
Tablica 5. <i>Rezultati ispitivanja ukupnog kiselinskog broja</i>	51
Tablica 6. <i>Rezultati ispitivanja dinamičke viskoznosti</i>	53
Tablica 7. <i>Rezultati ispitivanja gustoće</i>	55
Tablica 8. <i>Rezultati ispitivanja plamišta</i>	57
Tablica 9. <i>Rezultati određivanja sulfatnog pepela</i>	61

SAŽETAK

Kontinuirani razvoj tehnologije omogućio je pojavu sve složenijih strojeva koji zahtijevaju pravilno održavanje. Strojni dijelovi postaju sve manji i kompleksniji, uz visoku preciznost izrade, koji se u radu izlažu visokim naprezanjima pa je izbor odgovarajućeg maziva od izuzetnog značaja. Tribologija kao multidisciplinarna znanost, koja se bavi fenomenima trenja i trošenja, tako ima sve veću ulogu u pronalaženju optimalnih kombinacija maziva i aditiva. Predmet ovog završnog rada je ispitati kako bazna ulja i aditivi utječu na svojstva motornih ulja za podmazivanje. Navedene su osnovne klasifikacije i specifikacije motornih ulja te njihove razine kvalitete. Laboratorijskim ispitivanjem usporedilo se nekoliko vrsta motornih ulja, odredili ključni parametri i njihove međusobne razlike. Također je ispitano koliko motorno ulje degradira s obzirom na vrijeme eksploatacije i broj prijeđenih kilometara. Na tržištu diljem svijeta danas postoji mnoštvo raznih specifikacija motornih ulja pa se većina ljudi teško snalazi prilikom odabira odgovarajućeg motornog ulja za njihov automobil, motocikl ili neki drugi stroj. Ovim radom pokušalo im se olakšati i zato se daju osnovne smjernice za odabir odgovarajućeg motornog ulja i prikaz njihovih međusobnih razlika.

Ključne riječi: motorno ulje, bazno ulje, aditivi, klasifikacije motornih ulja

SUMMARY

The continuous development of technology has enabled the emergence of increasingly complex machines that require proper maintenance. Machine parts are becoming smaller and more complex, with high precision manufacturing, which are exposed to high stresses in the work, so the choice of the appropriate lubricant is extremely important. Tribology as a multidisciplinary science, which deals with the phenomena of friction and wear, thus has an increasing role in finding optimal combinations of lubricants and additives. The subject of this final paper is to examine how base oils and additives affect the properties of engine lubricating oils. The basic classifications and specifications of engine oils and their quality levels were stated. Several types of engine oils were compared with laboratory testing, key parameters and their differences were determined. It was also examined how much engine oil degrades with respect to the time of exploitation and the number of kilometers traveled. There are many different specifications of engine oils on the market around the world today, so most people find it difficult to choose the right engine oil for their car, motorcycle or other machine. This work has tried to make it easier for them and therefore provides basic guidelines for choosing the right engine oil and an overview of their differences.

Key words: engine oil, base oil, additives, classification of engine oils

1 UVOD

Motorna ulja kompleksne su mješavine baznih ulja i aditiva koje služe za podmazivanje motora s unutarnjim izgaranjem. Osim podmazivanja, motorna ulja imaju i ulogu čišćenja i odvođenja topline od strojnih dijelova. Proizvođači motornih ulja zbog toga moraju surađivati s proizvođačima aditiva, kako bi se dobile zadovoljavajuće i konkurentne formulacije motornih ulja za suvremene motore s unutarnjim izgaranjem. Kvalitetna bazna ulja pretežno se dobivaju iz sirove nafte i prirodnog plina, a osiguranje njihove kvalitete od presudne je važnosti. Zbog toga naftne kompanije koriste suvremene metode u proizvodnji baznih ulja kako bi se postigla visoka čistoća i zadovoljavajuća svojstva.

Sve stroži zahtjevi u pogledu emitiranja štetnih emisija prisiljavaju proizvođače motornih vozila na razvijanje motora s relativno niskom potrošnjom. Takvi motori zahtijevaju ulja nižih viskoznosti koja omogućuju dodatnu uštedu goriva. Zbog toga se na tržištu pojavljuje sve više novih klasifikacija i specifikacija motornih ulja. Osim na motore i motorna ulja, zahtjevi za povećanjem kvalitete postavljaju se i prema motornim gorivima. Zbog toga sva motorna goriva u Republici Hrvatskoj, kao i u mnogim dijelovima svijeta, moraju imati smanjen udio sumpora.

Različita tržišta diljem Europe i svijeta nameću svoje zahtjeve u pogledu štetnih emisija i očekivane razine kvalitete. U nekim zemljama su ekstremno visoke ili ekstremno niske temperature pa proizvođači moraju prilagoditi formulacije motornih ulja zadanim klimatskim uvjetima. Za područje Europe razvijaju se motorna ulja s produženim intervalima zamjene zbog visoke kvalitete motornih goriva. Na nekim drugim tržištima takva ulja se ne prodaju zbog lošije kvalitete goriva. Sustavi klasifikacija motornih ulja zato moraju biti izrađeni i izdani od renomiranih strukovnih udruženja te međunarodno prihvaćeni.

2 TEHNOLOGIJA PRIPREME MOTORNIH ULJA ZA PODMAZIVANJE

2.1 Bazna ulja

Bazna ulja čine glavnu komponentu motornih ulja za podmazivanje. Preostali dio motornog ulja predstavljaju aditivi koji su ključni za postizanje odgovarajućih svojstava ulja. Suvremena motorna ulja tako imaju oko 75% do 80% udjela baznog ulja, dok ostatak čine aditivi 20% do 25% [1].

Odvođenje topline od zagrijanih i opterećenih dijelova motora, kao i smanjenje trenja, neke su od najvažnijih uloga koje bazna ulja imaju u motornim uljima. Osim toga, aditivi koji se dodaju u procesu nastajanja motornog ulja moraju biti dovoljno dobro topivi u baznom ulju kako bi motorno ulje imalo približno podjednak sastav po volumenu. Odabir odgovarajućeg tipa baznog ulja, kao i odgovarajući balans aditiva i ostalih elemenata, od izuzetne je važnosti u procesu proizvodnje kvalitetnog motornog ulja koje će osigurati ispravan rad strojnih dijelova [2].

U prošlosti su motorima s unutarnjim izgaranjem i ostalim strojevima bila dovoljna samo bazna ulja kako bi se osiguralo odgovarajuće podmazivanje. Međutim, napretkom tehnologije, motori su postajali sve kompleksniji, imali su sve više dijelova te im se snaga konstantno povećavala. U takvim uvjetima samostalno korištenje isključivo baznog ulja više nije bilo dovoljno pa se pojavila potreba za dodavanjem aditiva, koji su poboljšali motorna ulja u ključnim kategorijama [2].

Bazne fluide možemo podijeliti prema sirovinama od kojih se dobivaju, a to su prirodni plin ili ugljen, sirova nafta te obnovljive sirovine biljnog ili životinjskog podrijetla. U nastavku će se izraz „bazna ulja“ odnositi samo na fluide dobivene iz sirove nafte, dok će se ostali fluidi iz svih preostalih sirovina, nazivati „bazni fluidi“ [3]:

- Prirodni plin ili ugljen su sirovine za proizvodnju baznih fluida tehnologijom „plin u kapljevini“ tj. GTL (engl. *gas-to-liquid*).
- Sirova nafta je sirovina za dobivanje nekoliko vrsta baznih ulja kao što su: bijela ulja, parafinska i naftenska bazna ulja, bazna ulja vrlo visokog indeksa viskoznosti (VHVI) i polialfaolefini (PAO) (iako se PAO-i mogu proizvoditi i iz prirodnog plina kao polazne sirovine)
- Obnovljive sirovine biljnog i životinjskog podrijetla daju bazne fluide poput biljnih ulja i sintetskih estera [3].

2.2 Podjela baznih ulja po grupama prema API-u

The American Petroleum Institute (API) (Američki institut za naftu) podijelio je bazne fluide u 5 grupa s obzirom na način njihove obrade:

- Grupa I – bazna ulja koja imaju: $< 90\%$ zasićenih ugljikovodika, $> 0.03\%$ sumpora i indeks viskoznosti $80 \leq VI \leq 120$. U ovu grupu spadaju parafinska bazna ulja. Najjeftinija su bazna ulja na tržištu i nisu pogodna za područja primjene u kojima se zahtijevaju bazna ulja više kvalitete, pa stoga njihova upotreba i zastupljenost na tržištu postupno opada [3].
- Grupa II – bazna ulja koja imaju: $\geq 90\%$ zasićenih ugljikovodika, $\leq 0.03\%$ sumpora i indeks viskoznosti $80 \leq VI < 120$. U ovu grupu spadaju parafinska i bijela ulja. Bazna ulja iz ove grupe razlikuju se od baznih ulja grupe I tako što imaju višu čistoću, niske udjele sumpora, dušika i aromata te vrlo visoku oksidacijsku stabilnost. Mogu se koristiti kao zamjena za bazna ulja grupe I u mnogim primjenama. Ova bazna ulja su prozirna poput vode nakon procesa obrade, a na tržište dolaze kao motorna ulja tamnije boje. Tamnu boju ulju daju aditivi koji se dodaju u procesu nastanka motornog

ulja. Bazna ulja grupe I i II često se nazivaju i konvencionalna mineralna bazna ulja [1], [3].

- Grupa III – bazna ulja koja imaju $\geq 90\%$ zasićenih ugljikovodika, $\leq 0.03\%$ sumpora i indeks viskoznosti $VI \geq 120$. U ovu grupu spadaju bazna ulja vrlo visokog indeksa viskoznosti (VHVI) i GTL (gas-to-liquid) bazna ulja. Bazna ulja ove grupe, kao i grupe IV su visokokvalitetna bazna ulja namijenjena za proizvodnju motornih ulja niske viskoznosti od kojih se očekuju visoke performanse i stabilnost. Moraju udovoljiti visokim zahtjevima proizvođača motora i ostalih suvremenih strojeva. Omogućuju produljene intervale zamjene, smanjuju potrošnju goriva i pokazuju vrhunska oksidacijska svojstva. Klasificirana su kao sintetička bazna ulja, i taj naziv je prihvaćen u industriji za potrebe marketinga, iako se na nekim tržištima jedino bazna ulja grupe IV u čijem sastavu se nalaze isključivo polialfaolefini (PAO) smatraju jedinim uljima koja se mogu klasificirati kao istinski sintetička. Tako ova ulja mogu biti i sintetička, i mineralna, ovisno o kojem tržištu se radi i kako koja naftna kompanija interpretira značenje pojma „sintetičko“ [1], [3], [5].
- Grupa IV – sintetička bazna ulja koja se nazivaju polialfaolefini (PAO). Zbog kompleksnijeg proizvodnog procesa i finije obrade, PAO bazna ulja su značajno skuplja od baznih ulja grupe III. Koriste se u procesu proizvodnje najkvalitetnijih i najskupljih motornih ulja [1], [3].
- Grupa V – ova grupa sadrži sve bazne fluide koji se ne mogu svrstati u prve četiri grupe. Tu spadaju bazni fluidi poput naftenskih baznih ulja, sintetičkih i prirodnih estera. Ponekad se ovi bazni fluidi miješaju s uljima iz drugih grupa, kako bi se dobila motorna ulja specifičnih svojstava. Esteri se često koriste u raznim formulacijama motornih ulja kako bi poboljšali svojstva primarnog baznog ulja. Mogu podnijeti veća naprezanja na višim temperaturama i veće temperaturne raspone [3], [4].

2.3 Vrste baznih ulja

2.3.1 Parafinska bazna ulja

Parafinska bazna ulja su idealna za široku primjenu u industriji i automobilskom sektoru u kojem se koriste kao hidraulička ulja, ulja za mjenjače, maziva za teške uvjete rada, motorna ulja osobnih automobila, maziva široke namjene te procesna ulja. Spadaju u grupu I i II prema API, a uobičajen naziv im je - mineralna bazna ulja. Iako i naftenska bazna ulja također imaju naziv mineralna te se kao i parafinska dobivaju od sirove nafte, zbog različitih svojstava u odnosu na parafinska ne mogu spadati u grupu I i II prema API. Parafinska bazna ulja su najčešće svijetlo žute boje, koja postaje sve intenzivnija i prozirnija kako se ulju povećava viskoznost. Odličan su izbor u područjima primjene gdje se pojavljuju visoke temperature i gdje se zahtijeva duži eksploatacijski vijek ulja. Mogu se primjenjivati za radne uvjete do 200 °C bez prisutnosti kisika, ili do 150 °C uz prisutnost kisika. Imaju relativno dobra svojstva na niskim temperaturama, koja se dodatno mogu poboljšati dodavanjem odgovarajućih aditiva. Imaju relativno nisku cijenu s obzirom na ostala bazna ulja i često se koriste u industriji [3].

2.3.2 Bijela ulja

Bijela ulja nastaju procesom doradbe vodikom (hidrotretiranja), koji je završni proces rafiniranja sirove nafte. Sastoje se od mješavine parafinskih i naftenskih struktura. Spadaju u grupu II prema API. Imaju male udjele aromata, sumpora, dušika i ostalih nečistoća, koje su uklonjene hidrotretiranjem. Zbog smanjenih udjela aromata, takva ulja su prozirna. Relativno su skupa i koriste se za specijalne namjene. Pretežno se koriste u farmaceutskoj, kozmetičkoj i prehrambenoj industriji, gdje su zahtjevi za čistoćom veliki. Osim navedenih industrija, bijela ulja mogu se koristiti i u tekstilnoj industriji zbog toga što na sebe ne primaju boju [3].

2.3.3 Bazna ulja vrlo visokog indeksa viskoznosti (VHVI)

Bazna ulja vrlo visokog indeksa viskoznosti (VHVI) nastaju procesom hidroizomerizacije, a dodatno se obrađuju vodikom kako bi se uklonile dvostruke veze među ugljikovim atomima.

Uklanjanjem tih dvostrukih veza, ostvaruje se veća stabilnost i otpornost baznog ulja na oksidacijsku i temperaturnu degradaciju. To je od posebne važnosti za primjenu u proizvodnji motornih ulja visokih performansi gdje su ulja izložena vrlo teškim uvjetima. VHVI bazna ulja spadaju u grupu III prema API. Sastoje se većinom od parafinskih struktura, iako su prisutne i naftenske strukture. Imaju male udjele sumpora i dušika. U usporedbi s grupom I i II, imaju daleko bolja svojstva na niskim temperaturama, kao i nisku isparljivost i dobru oksidacijsku stabilnost. Osim toga, kako im i samo ime govori, imaju i vrlo visok indeks viskoznosti, što znači da će pokazati manju promjenu viskoznosti pri rastu temperatura u odnosu na ulja s nižim indeksom viskoznosti. Za industrijske primjene, ovakva ulja su osobito poželjna jer su formulirana tako da podnose veće temperaturne raspone, dobru pumpabilnost na nižim temperaturama, kao i dovoljnu čvrstoću filma pri visokim temperaturama. Prilikom rada sa strojevima, kada je optimalna viskoznost potrebna za određenu primjenu nepoznata, treba se dodatno osigurati i zaštititi opremu odabirom VHVI ulja [3], [6].

2.3.4 Gas-to-liquid (GTL) bazni fluidi

GTL bazni fluidi namijenjeni podmazivanju slični su po svojstvima baznim uljima vrlo visokog indeksa viskoznosti (VHVI) i polialfaolefinima (PAO). Imaju dobru isparivost, odlična svojstva na nižim temperaturama, visok indeks viskoznosti VI, visoku oksidacijsku stabilnost. Spadaju u grupu III prema API. Proizvode se od prirodnog plina ili ugljena. Bazni fluid proizveden iz prirodnog plina na molekularnoj razini, ima značajno veću stabilnost od konvencionalnih baznih ulja. Prednosti korištenja ovakvih ulja su smanjena potrošnja goriva, bolja čistoća i smanjeno habanje strojnih dijelova i duži životni vijek ulja [3], [7].

2.3.5 Polialfaolefini (PAO)

Polialfaolefini su osnovni sastojci jedinog „pravog“ sintetičkog ulja koje se proizvodi iz sirove nafte ili prirodnog plina [1], [3]. Ne sadrže prstenaste strukture, dvostruke veze, arome, sumpor, dušik ili vosak. Imaju superiorna svojstva u usporedbi s mineralnim uljima, ali im je zato i cijena znatno veća. Isparivost im je mala, imaju visok indeks viskoznosti VI, odlična svojstva na niskim temperaturama, dobru oksidacijsku stabilnost i kompatibilnost s

mineralnim uljima [8]. Sve veći zahtjevi koji se postavljaju na automobile i druga vozila u pogledu emisija, stavljaju pred motorna ulja znatne izazove. Proizvođači motornih ulja moraju balansirati između male potrošnje goriva i zadovoljavajuće razine zaštite. Smanjenjem viskoznosti postižu se uštede u potrošnji goriva, ali takvo smanjivanje ima svoje granice, posebno u smislu zaštite od trošenja pa se zahtijevaju ulja vrhunskih svojstava koja će imati malu isparivost, a istovremeno nuditi odličnu sposobnost podmazivanja i zaštite. PAO ulja mogu odgovoriti na takve zahtjeve jer imaju izuzetno malu isparivost, uz istovremeno smanjenu viskoznost poželjnu za smanjenje emisija [9]. Koriste se u motornim uljima samostalno ili se miješaju s drugim baznim uljima kako bi se dobila odgovarajuća svojstva za određenu namjenu. Također se koriste kao ulja za mjenjače, ležaje, hidrauličke sustave, a upotrebljavaju se i u mazivima za izuzetno visoke ili niske temperaturne uvjete. Iako imaju brojne prednosti, imaju i određene nedostatke kao što su loša topivost aditiva, negativan utjecaj na brtve koje se skupljaju, loša otpornost na vatru i biorazgradivost. Ti nedostaci se mogu riješiti tako da se PAO bazna ulja pomiješaju s baznim uljima sintetskih estera, čime se dobiva baza koja nema navedene negativne karakteristike, a i dalje zadržava sva pozitivna svojstva koja PAO ulja nude [8].

2.3.6 Naftenska bazna ulja

Naftenska bazna ulja dobivaju se od sirove nafte, spadaju u grupu V prema API. Sastoje se od 25-35% parafinskih struktura i 65-75% naftenskih struktura. Naftenske strukture omogućuju dobru topivost aditiva pa se ovakva bazna ulja često miješaju s drugim baznim uljima koja nemaju dovoljno dobru topivost za aditive. Imaju dobra svojstva na niskim temperaturama (nisku točku tečenja), nizak udio voska i aromata. Nedostatak im je relativno nizak indeks viskoznosti VI što ih čini lošim izborom za visokotemperaturne namjene. Imaju nisku cijenu i koriste se najčešće za kao hidraulička ulja, ulja za automatske mjenjače ili turbinska ulja [3].

2.3.7 Biljna ulja (prirodni esteri)

Biljna ulja pretežno se sastoje od triglicerida. Najčešće korištena biljna ulja za podmazivanje su visokooleinska ulja uljane repice, suncokretova ulja, sojina ulja i ricinusova ulja. Uljana

repica sadrži 40-45% udjela ulja, suncokret sadrži 40% udjela ulja, a soja tek oko 20% udjela ulja. Biljna ulja imaju izvrsna svojstva podmazivanja, visok indeks viskoznosti VI i visoko plamište. Biorazgradiva su i obnovljiva te imaju nisku toksičnost. Nedostaci takvih ulja su niska oksidacijska stabilnost i loša svojstva na niskim temperaturama. Točka tečenja im se poboljšava dodavanjem modifikatora točke tečenja ili dodavanjem drugih baznih fluida s niskom točkom tečenja poput sintetičkih estera. Maziva proizvedena od biljnih ulja uglavnom se koriste kao hidraulička ulja i ulja za motorne pile [3].

2.3.8 Sintetski esteri

Prirodni i sintetski esteri strukturalno su slični. Postoji više vrsta estera kao što su: monoesteri, diesteri i poliolesteri. Monoesteri imaju nisku viskoznost i visoku isparivost. Pretežno se koriste u radu s metalima. Diesteri imaju visok indeks viskoznosti VI i dobra svojstva na niskim temperaturama. Nedostatak im je relativno niska viskoznost i nepovoljan utjecaj na brtve zbog visokog bubrenja. Ponekad se diesteri dodaju PAO baznim uljima kako bi se kontrolirano povećalo bubrenje brtvi. Poliolesteri imaju slična svojstva kao i diesteri, ali nude veći raspon viskoznosti. Dodaju se mineralnim baznim uljima u svrhu poboljšanja topivosti aditiva [3].

2.4 Tehnološki postupci proizvodnje baznih ulja

2.4.1 Destilacija

Sirova nafta sastoji se od molekula ugljikovodika i ostalih spojeva poput sumpora, kisika, dušika, anorganskih soli i metala. Proces rafiniranja započinje destilacijom sirove nafte na atmosferskom tlaku u destilacijskom tornju. Molekule sirove nafte se zagrijavanjem razdvajaju s obzirom na međusobnu razliku u hlapljivosti. Lako hlapljive molekule koje su ujedno i manje mase (lake frakcije) će ispariti i odvojiti se prema vrhu destilacijskog tornja, dok će teže hlapljive molekule veće mase (teške frakcije) padati prema dnu tornja. Kako se pare sirove nafte šire u destilacijskom tornju, tako im postupno opada temperatura i kondenziraju u tekućine. Destilacijski toranj ima niz blokova, i svaki od blokova sadrži po

jednu frakciju. Lake i srednje teške tekućine koje se nalaze pri vrhu i u sredini destilacijskog tornja (benzin, dizelsko gorivo, kerozin) trebaju manje naknadne obrade prije nego što budu spremne za tržište za upotrebu u automobilima, kamionima i ostalim vozilima. Plinovi izlaze na samom vrhu destilacijskog tornja. Gušće kapljevine (teško ulje i talog) trebaju više naknadne obrade prije nego postanu gotov proizvod [3], [10].

2.4.1.1 Vakuumska destilacija

Teške frakcije pri dnu destilacijskog tornja, kao što je teško ulje, odvođe se na vakuumsku destilaciju u vakuumsku jedinicu. Prilikom vakuumske destilacije događa se odvajanje molekula pri reduciranom tlaku i nižim temperaturama. I opet, kao i u destilacijskom tornju, imamo odvajanje molekula manje mase isparavanjem. Na taj način se u gornjem dijelu vakuumske jedinice, stvara bazno ulje niske viskoznosti koje se sastoji od isparenih molekula manje mase. S obzirom na masu samih molekula i njihovu isparivost, u vakuumskoj jedinici pojavit će se nekoliko baznih ulja koja će se razlikovati po viskoznosti. Molekule manje mase bit će osnova baznih ulja niže viskoznosti, dok će molekule veće mase biti osnova baznih ulja više viskoznosti. Tako se na samom dnu vakuumske jedinice stvara bazno ulje koje je izuzetno gusto i viskozno. Ono sadrži neželjene komponente poput asfaltena, aromata i voskova. Stoga je proces rafiniranja u nastavku takav da se nastoji ukloniti asfaltene, aromate i vosak [3].

2.4.2 Deasfaltizacija

Asfalteni su heterocikličke nezasićene makromolekule koje se većinom sastoje od ugljika i vodika te u manjem dijelu od sumpora, kisika, dušika i ostalih teških metala. Najteži su organski spojevi u sirovoj nafti čije taloženje uzrokuje mnoge negativne učinke poput usporavanja proizvodnje i povećanja operativnih troškova. Asfalteni se mogu ukloniti pomoću otapala selektivnog djelovanja, kao što su laki parafinski ugljikovodici (od propana do heptana). Izdvojeni asfalteni služe za proizvodnju kvalitetnih bitumena [11], [12].

2.4.3 Hidrokreiranje

Hidrokreiranje je kemijski proces kojim se pomoću katalizatora cijepaju složene molekule ugljikovodika na jednostavnije molekule poput benzina ili kerozina, dodavanjem vodika pod visokim tlakom (tj. katalitičko kreiranje + katalitička hidrogenacija). Na taj način se teške frakcije sirove nafte pretvaraju u visokovrijedne proizvode manje molekulske mase. Glavni dio jedinice za hidrokreiranje predstavlja složeni katalizatorski sustav koji pomaže da se dugolančane molekule cijepaju na manje molekule željene duljine. Najvažniji katalitički sustavi su sintetički zeoliti uz metalne okside ili sulfide. Proces započinje u atmosferi bogatoj vodikom na temperaturama od 260 °C do 425 °C i tlakovima od 35 do 200 bara. Sumpor, dušik i ostale nečistoće se ovim postupkom gotovo u potpunosti uklanjaju iz baznog ulja [13], [14].

U literaturi postupak hidrokreiranja može pronaći i pod drugim nazivima kao što je primjerice ISOCRACKING®. Naftna kompanija Chevron je osmislila i komercijalizirala taj postupak, i vrlo je sličan ovdje opisanom postupku hidrokreiranja. Osim njega, komercijalizirala je postupke kao što su ISODEWAXING® i ISOFINISHING® o kojima će se nešto više reći u nastavku [15], [16].

Hidrokreiranje uz prisutnost katalizatora uključuje 3 osnovna kemijska procesa:

- Cijepanje ugljikovodika sirove nafte s visokom točkom vrelišta na ugljikovodike s nižom točkom vrelišta (poput benzina, dizelskoga goriva, kerozina)
- Hidrogeniranje bilo kojeg spoja sumpora, dušika ili kisika iz sirove nafte u plinoviti sumporovodik, vodu i amonijak
- Hidrogeniranje nezasićenih ugljikovodika (obično se nazivaju alkeni) radi dobivanja zasićenih ugljikovodika [13]

Proces hidrokreiranja može se ostvariti na nekoliko razina intenziteta.

Uz slabi intenzitet hidrokreiranja, molekule sirove nafte bit će umjereno modificirane, a samim tim će manja količina polazne sirovine biti pretvorena u lake ugljikovodike. Sam potencijal i kvaliteta izvršenog procesa hidrokreiranja na taj je način umanjena. Slabi intenzitet ovog procesa tipično se koristi za dobivanje baznih ulja grupe II [2].

S druge strane, postoji i jaki intenzitet hidrokreiranja tijekom kojeg će molekule sirove nafte proći kroz značajniju modifikaciju. Time će veća količina polazne sirovine biti pretvorena u lake ugljikovodike, dok će preostalo prijelazno bazno ulje imati vrhunska svojstva. Glavna

prednost jakog intenziteta hidrokrekiranja je povećan sadržaj parafinskog voska i smanjen udio naftenskih elemenata [2].

Nakon što sirovina prođe kroz proces hidrokrekiranja, odvodi se na destilaciju kako bi se uklonili nastali lakši elementi. Nakon destilacije, na dnu se nalazi preostali proizvod koji se naziva hidrokrekirajuće dno (engl. *hydrocracker bottoms – HCB*) ili nepretvoreno ulje (engl. *unconverted oil – UCO*) [2].

2.4.4 Uklanjanje voska (Odvoštavanje)

Odvoštavanje (dewaxing) je proces uklanjanja voska (parafinskih molekula) da bi se poboljšala sposobnost tečenja baznog ulja na niskim temperaturama, odnosno snizila točka tečenja. Raznim postupcima pokušava se ukloniti što je moguće više voštanih spojeva iz baznog ulja [3].

2.4.4.1 Odvoštavanje pomoću otapala (SDW) i katalitičko odvoštavanje (CDW)

Ukoliko govorimo o konvencionalnim procesima obrade baznih ulja pomoću solventne rafinacije (rafinacija pomoću otapala) kakvi se koriste prilikom proizvodnje baznih ulja grupe I, tada se odvoštavanje provodi pomoću otapala uz kristalizaciju i filtraciju. U tom slučaju se radi o solventnom odvoštavanju (engl. *Solvent De-Waxing – SDW*). Kao otapala se koriste metil, etil, keton ili toluen. Osim solventnog odvoštavanja (SDW), u konvencionalne procese spada i katalitičko odvoštavanje (engl. *Catalytic De-Waxing – CDW*). Točka tečenja baznog ulja spušta se pomoću katalitičkih sustava kao što su zeoliti koji selektivno razbijaju vosak na lake ugljikovodike. Bazna ulja dobivena katalitičkim odvoštavanjem imaju prinos i indeks viskoznosti VI, sličan ili manji od baznih ulja dobivenih solventnim odvoštavanjem [17].

2.4.4.2 Hidroizomerizacija

Odvoštavanje hidroizomerizacijom komercijalno je ušlo u upotrebu 1970-ih. Naftna kompanija Shell koristila je proces hidroizomerizacije zajedno uz solventno odvoštavanje kako bi proizvela bazna ulja vrlo visokog indeksa viskoznosti (VHVI). Proces započinje uz

prisutnost katalizatora pod vrlo visokim tlakom vodika i na relativno visokim temperaturama. Katalizatori koji se koriste za izomerizaciju, temelje se na plemenitim metalima. Voštane molekule koje se nalaze u hidrokrekirajućem dnu (HCB), preoblikuju se u razgranatije molekule. Takvo dodatno grananje molekula, značajno mijenja njihovo kristalizacijsko ponašanje. Voštano bazno ulje prelazi u kruto stanje već na temperaturama iznad 50 °C, a nakon što se takvom baznom ulju ukloni vosak kroz proces hidroizomerizacije, izuzetno mu se poboljšaju svojstva na niskim temperaturama pa je i dalje u tekućem stanju na temperaturama od -10 °C do -40 °C. Na taj način se baznom ulju snizi točka tečenja (tecište). Točka tečenja baznih ulja grupe III se dodatno može poboljšati u odnosu na grupu II dodavanjem aditiva, tako da će ulje i dalje biti u tekućem stanju na temperaturama od -40 °C do -50 °C [2], [18].

2.4.4.3 ISODEWAXING®

Naftna kompanija Chevron je 1993. komercijalizirala potpuno novi postupak odvoštavanja ISODEWAXING® što je predstavljalo revoluciju u hidroprocesnoj tehnologiji. Umjesto da se molekule voska uklanjaju pomoću otapala kao u solventnom odvoštavanju (SDW), ili razbijanjem na lake ugljikovodike kao u katalitičkom odvoštavanju (CDW), izomerizacijom se unutar ISODEWAXING® reaktora, pomoću ISODEWAXING® katalizatora izomeriziraju (preoblikuju) molekularne strukture voska u željenu mješavinu izoparafina i stabilnih naftenskih komponenti. Rezultat toga je povećanje indeksa viskoznosti VI baznog ulja, poboljšanje točke tečenja i veći prinos tj. stupanj iskorištenja sirovine koja se obrađuje. Dobivena bazna ulja su kombinacija izoparafinskih i naftenskih komponenti što osigurava dobru topivost aditiva i visoku stabilnost nužnu za proizvodnju vrhunskih maziva. Tehnologijom ISODEWAXING® mogu se obraditi sirovine sa relativno malim udjelom voska, kao i one s približno 100% udjelom voska. Rafinerije koje koriste ovaj proces mogu proizvesti bazna ulja s indeksom viskoznosti od 95 do 140 i iznad. Osim navedenih prednosti, ovim postupkom se pruža daleko veća fleksibilnost u odabiru vrste i podrijetla sirove nafte, što je uvijek bio veliki problem prilikom proizvodnje baznih ulja grupe I konvencionalnim metodama. Na taj način se smanjio trošak proizvodnje [11], [16], [17].

2.4.5 Hidrotretiranje / Hidrofinišing

Ovaj proces završne obrade baznog ulja se još može pojaviti pod nazivima „Hidrorafiniranje“ ili „ISOFINISHING®“, a zapravo predstavlja doradbu vodikom. Proces započinje dodavanjem vodika baznom ulju na tlaku iznad 34 bara i temperaturi oko 315 °C uz prisustvo katalizatora. Na taj način se nezasićeni ugljikovodici pretvaraju u zasićene ugljikovodike. Time se uklanjaju aromati, sumpor, dušik i ostale nečistoće, postiže se odgovarajuća boja i oksidacijska stabilnost baznog ulja, kao i produljen vijek trajanja. Kao materijali za katalizator koriste se standardni metali, a u slučaju hidrotretiranja kojeg je komercijalizirala kompanija Chevron, naziva ISOFINISHING®, koriste se plemeniti metali. Katalizatori od plemenitih metala pružaju bolje djelovanje na nižim temperaturama u odnosu na standardne metale čime se dobivaju kvalitetnija bazna ulja. Zbog boljeg djelovanja na nižim temperaturama, boja koja se dobiva ovim procesom pomoću plemenitih katalizatora je izuzetno dobra. Osim toga, bolje djelovanje takvih katalizatora omogućuje rafinerijama korištenje manjih reaktora u procesu, uz smanjen tlak i niže troškove. Hidrotretiranje se posebno koristi i za obradu bijelih ulja namijenjenih farmaceutskim potrebama, kao i za prehrambenu industriju [3], [17], [19].

2.4.6 Proces proizvodnje baznih ulja grupe I

Grupa I baznih ulja (parafinska bazna ulja) proizvodi se iz frakcija dobivenih od sirove nafte procesom solventne rafinacije tj. rafiniranja pomoću otapala. Proces započinje tako što se destilacijom u destilacijskom tornju pri atmosferskom tlaku nafta razdvoji na lake i teške frakcije. Teške frakcije pri dnu destilacijskog tornja odvođe se na vakuumsku destilaciju. Prilikom vakuumske destilacije, kao i u destilacijskom tornju, imamo odvajanje lakih molekula isparavanjem. Na taj način se u gornjem dijelu vakuumske jedinice, stvara bazno ulje niske viskoznosti koje se sastoji od isparenih lakih molekula manje mase. Lake molekule tvorit će bazna ulja niže viskoznosti, dok će teške molekule veće mase, tvorit bazna ulja više viskoznosti. Tako se na samom dnu vakuumske jedinice stvara bazno ulje koje je izuzetno gusto i viskozno. Ono sadrži neželjene komponente poput asfaltena, aromata i voskova koje se uklanjaju postupcima deasfaltiranja i solventnom rafinacijom.

Postupkom solventne rafinacije otapalom se uklanjaju aromati iz baznog ulja, kao i drugi nepoželjni elementi, čime se povećava oksidacijska stabilnost i sprječava nastajanje taloga. Otapalo dodamo gustom i viskoznom baznom ulju i ono svojim kemijskim djelovanjem izluči neželjene aromate iz baznog ulja. Kao otapala, koriste se fenol, furfural, sumporov dioksid i N-metil-2-pirolidon (NMP) [12]. Nakon uklanjanja aromata iz baznog ulja, sljedeći korak je uklanjanje voska.

Vosak je neželjena komponenta u baznom ulju zato što se kristalizira već na relativno visokim temperaturama (iznad 50 °C) [2] i time značajno podiže tećište što predstavlja negativno svojstvo ulja. Želimo da tećište u uljima bude što je moguće niže. PAO i esterska bazna ulja obično imaju puno niže tećište od ostalih baznih ulja što ih čini poželjnijim za ekstremno hladna područja u kojima je bitno da ne dođe do stinjanja ulja, koje u tom slučaju više ne bi bilo u tekućem stanju te ne bi moglo podmazivati motor. Bazno ulje kojem je uklonjen vosak dovoljno je dobro kao baza za mnoga ulja i ne treba daljnju obradu. Međutim, ukoliko želimo još kvalitetnije i čišće bazno ulje, postoji dodatni proces kroz koji ulje mora proći, a naziva se hidrotretiranje.

Hidrotretiranjem se bazno ulje dorađuje vodikom čime se smanjuju udjeli aromata, sumpora, dušika i ostalih nečistoća. Tim procesom se također postiže i odgovarajuća boja te oksidacijska stabilnost baznog ulja [3]. Može se koristiti i za povećanje indeksa viskoznosti VI [11]. Kvaliteta baznog ulja izuzetno ovisi i o vrsti i kvaliteti sirove nafte, a samim time i o udjelu sumpora i dušika. Visoke koncentracije sumpora se često pronalaze u aromatskim baznim uljima. Pozitivno svojstvo sumpora je da djeluje kao prirodni antioksidans, no iako ima svoje prednosti, ima i brojne nedostatke [3].

U današnje vrijeme sumpor se u motornim uljima nastoji smanjiti što je moguće više. U gorivima je već značajno reduciran ($S \leq 10$ ppm). Osim što je kancerogen, nepoželjan je i za DPF filtere i ostale komponente naknadne obrade ispušnih plinova. Veći udio sumpora u gorivu dovodi do povećanih emisija krutih čestica te emisija ugljikovodika (HC), dušikovih oksida (NO_x) i ugljik-monoksida (CO). Uzrokuje i brže zapunjenje katalizatora, kao i prisutnost čađe koja se pojavljuje kao crni dim na izlazu iz ispušne cijevi [20].

Motorno ulje, za razliku od goriva, ne sadrži toliku količinu sumpora koja bi mogla negativno utjecati na emisije, ali zato može imati dovoljne količine koje dugoročno mogu uzorkovati kvarove na komponentama naknadne obrade ispušnih plinova, kao što su DPF filteri i katalizatori. Brojne specifikacije motornih ulja, koje proizvođači motora propisuju iz godine u

godinu, sve su zahtjevnije što se tiče minimalnog dopuštenog udjela sumpora. Ta ograničenja, u kombinaciji s drugim nedostacima mineralnih ulja, izuzetno su smanjila njihovu potražnju u automobilskom sektoru [2].

2.4.7 Proces proizvodnje baznih ulja grupe II i III

Bazna ulja grupe II i III (parafinska i bijela bazna ulja te bazna ulja vrlo visokog indeksa viskoznosti (VHVI)) proizvode se na drugačiji način u odnosu na grupu I baznih ulja. Kemijski procesi koji se pojavljuju su hidrokrekiranje, hidroizomerizacija i hidrofinišing. Ova tri postupka zajedno čine potpuno hidroprocesirajuću rutu proizvodnje baznih ulja. Svijet se sve više okreće ovakvom načinu rafiniranja kojim se postiže izuzetno visoka kvaliteta baznog ulja i koja udovoljava svim zahtjevnim specifikacijama koje moderna motorna ulja moraju zadovoljiti [2], [11].

Ukoliko se radi o postupcima naftne kompanije Chevron, onda u tom slučaju imamo drugačije nazive s prefiskom „ISO“ koji predstavljaju uglavnom slične procese potpuno hidroprocesirajuće rute. To su ISOCRACKING[®], ISODEWAXING[®] i ISOFINISHING[®] [11], [15], [16], [17].

Sirova nafta prolazi kroz proces hidrokrekiranja, kojim se molekule cijepaju na manje molekule (dizelsko gorivo), ili se otvaraju prstenaste strukture (aromatske, poli-aromatske, naftenske i poli-naftenske). One se nakon toga pretvaraju u poželjnije, parafinske molekule. Procesom hidrokrekiranja, stvaraju se i značajne količine parafinskog voska. Taj vosak bio je nepoželjan u grupi I baznih ulja, međutim ovdje predstavlja vrlo željeni međuproizvod. Hidrokrekiranjem se tako rješava problem sumpora jer ga se kemijski odstranjuje od molekula maziva iz sirove nafte i na taj način bazno ulje u sebi više nema sumpora. Uz sumpor, ovim procesom uklanjaju se aromati i dušik [2].

Hidrokrekiranjem se molekule razdvoje na način da je krajnji proizvod potpuno drugačiji od polazne sirovine tj. sirove nafte. Na taj način je kvaliteta dobivenog baznog ulja mnogo manje ovisna o kvaliteti sirove nafte i upravo to čini grupu III daleko manje osjetljivom na kvalitetu sirove nafte u usporedbi s grupom I [2].

Grupa II baznih ulja proizvedena potpuno hidroprocesirajućom rutom razlikuje se od Grupe I proizvedene procesom solventne rafinacije po tome što sadrži značajno manje razine nečistoća. Veća razina čistoće znači da će bazno ulje i aditivi u motornom ulju imati znatno

veću trajnost. Grupa III baznih ulja s povećanim indeksom viskoznosti VI također može biti proizvodna potpuno hidroprocesirajućom rutom. To se postiže podizanjem razine intenziteta hidrokrekiranja. Prilikom proizvodnje modernih baznih ulja neovisno se mogu kontrolirati parametri poput indeksa viskoznosti VI, točke tečenja, oksidacijske stabilnosti ili isparivosti. Suvremena bazna ulja grupe III imaju znatno poboljšanu oksidacijsku stabilnost i performanse na nižim temperaturama u odnosu na konvencionalna bazna ulja grupe I i II [11].

2.4.7.1 Proces proizvodnje *Gas-to-liquid (GTL) baznih fluida*

Iako i GTL bazni fluidi spadaju u grupu III prema API, potrebno ih je izdvojiti u zasebnu kategoriju u smislu procesa proizvodnje jer se ne proizvode iz sirove nafte. GTL bazni fluidi pretežno se proizvode iz prirodnog plina. Najčešće se proizvode za dobivanje goriva, iako se od njih proizvodi i bazno ulje. Prirodni plin se rafinira i dobivaju se ugljikovodici visoke čistoće u tekućem stanju. Proces proizvodnje započinje preradom sirovog prirodnog plina iz kojeg se izdvaja metan rasplinjavanjem. Izdvojeni metan odvodi se u rasplinjač. Rasplinjavanje je tehnološki proces koji se odvija u rasplinjaču pod visokim tlakom i temperaturom. Kao reagensi u procesu rasplinjavanja koriste se kisik, zrak, ugljikov dioksid i sl. Reagens poput kisika dolazi u kontakt s metanom iz prirodnog plina uzrokujući tako niz kemijskih reakcija koje pretvaraju sirovinu u sintetički ili sintezni plin (engl. *syngas*). Taj plin je sastavljen uglavnom od bezbojnih, bezmirisnih, izuzetno zapaljivih plinova poput ugljikovog monoksida CO i vodika H₂. Sintezni plin se nakon toga odvodi u reaktor gdje se Fisher-Tropsch procesom, uz prisutnost katalizatora, pretvara u dvostruke ugljik-ugljik veze i na taj način se dobivaju kapljevit ugljikovodici. Takvi proizvodi, dobiveni Fisher-Tropsch procesom, imaju nulti sadržaj sumpora, dušika, aromata, olefina i metala. Nastala kapljevina se zatim odvodi na proces hidrokrekiranja kako bi se razbile složene molekule ugljikovodika na jednostavnije molekule. Novonastale molekule se odvede na destilaciju i nastaju GTL bazni fluidi namijenjeni proizvodnji motornih ulja [3], [7], [21], [22].

2.4.8 Proces proizvodnje baznih ulja grupe IV

Polialfaolefini (PAO) se proizvode pomoću sintetičkog kemijskog procesa koji potječe od etilena. Etilen je najjednostavniji olefin, ima samo dva atoma ugljika povezanih dvostrukom vezom. Proizvodi se krekiranjem sirove nafte ili prirodnog plina. Sirovina za proizvodnju polialfaolefina su normalni alfa olefini (engl. *normal alpha olefins* – NAO) koji se dobivaju od etilena. Normalni alfa olefini su olefini ili alkeni kemijske formule C_xH_{2x} , kod kojih je dvostruka veza među ugljikovim atomima na poziciji između prvog i drugog atoma ugljika. PAO nastaje sintezom oligomera, bilo 1-decena ili 1-dodecena. Ovi oligomeri se destiliraju i hidrotretiraju kako bi se dobili specifični rasponi molekulske mase koji zadovoljavaju željene stupnjeve viskoznosti [23], [24].

2.4.9 Proces proizvodnje baznih ulja grupe V

Biljna ulja proizvode se prešanjem uljane repice, soje, suncokreta, ricinusa i ostalih srodnih biljaka. Takva ulja se nakon prešanja dodatno rafiniraju procesom solventne rafinacije čime se uklanjaju nečistoće i produžuje vijek trajanja ulja. Sintetski esteri proizvode se pomoću reakcije s alkoholom i masnom kiselinom. Alkohol je pretežno petrokemijskog podrijetla, dok se masna kiselina dobiva iz prirodnih biljnih ulja ili životinjskih masti [3].

3 ADITIVI

Bazna ulja samostalno nisu dovoljna da udovolje svim propisanim specifikacijama modernih motornih ulja. Iako pokrivaju većinu osnovnih zadataka koje motorno ulje mora ispuniti, ne mogu pokriti sve segmente zaštite, tako da im je nužno dodati aditive. Aditivi će dodatno poboljšati već postojeća svojstva baznog ulja, ali i donijeti neke nove funkcije. Mogu poboljšati svojstva poput točke tečenja, indeksa viskoznosti VI, osigurati bolju zaštitu od trenja tvoreći stabilniji uljni film, kao i produžiti vijek trajanja samog motornog ulja. Ulje na taj način može biti izloženo većim temperaturnim rasponima i naprezanjima u radu [3].

Aditive možemo podijeliti u dvije kategorije, s obzirom na to jesu li aktivni površinski ili volumenski [3].

Površinsko aktivni aditivi su:

- Inhibitori korozije
- Modifikatori trenja
- Aditivi protiv trošenja
- Aditivi za ekstremni tlak
- Aditivi protiv pjenjenja
- Emulgatori
- Deemulgatori

Volumensko aktivni aditivi su:

- Modifikatori viskoznosti
- Modifikatori točke tečenja
- Disperzanti
- Deterdženti
- Antioksidansi

3.1 Površinsko aktivni aditivi

Ovi aditivi dodaju se baznom ulju kako bi se između ulja i metalnih površina stvorio tanki zaštitni sloj koji će smanjiti trenje i zaštititi te površine od korozije i trošenja. Svi metali i legure, osim plemenitih metala, oksidiraju u prisustvu kisika. Oksidacija izuzetno degradira važna svojstva motornih ulja, smanjuje im vijek trajanja, a može dovesti i do oštećenja strojnih dijelova. Motor s unutarnjim izgaranjem djeluje kao idealan katalizator oksidacijskog procesa i uz visoku temperaturu dobivenu trenjem, stvara nepoželjne kemijske reakcije zbog čega je vrlo važno odabrati odgovarajući paket aditiva koji će zaštititi površinski sloj od oksidacijskog djelovanja. Najvažnije je postići idealan omjer zaštitnih aditiva, kojih ne smije biti niti premalo, niti previše, jer mogu reagirati na nepoželjan način ukoliko nisu međusobno kompatibilni i stvarati više štete nego koristi [3].

3.1.1 Inhibitori korozije

Inhibitori korozije imaju raširenu primjenu u smanjenju nastajanja korozivnih procesa. Korozija je proces propadanja materijala pod kemijskim i biološkim djelovanjem okoline. Pod okolinom smatramo prisutnost kiseline, vode, kisika i sl. Po definiciji je inhibitor korozije kemijski spoj koji se u određenim koncentracijama dodaje u korozivni okoliš i smanjuje napredak korozije, dok istovremeno ne mijenja koncentraciju korozivnih agenata. Obično se inhibitori korozije dodaju u malim koncentracijama. Mogu se podijeliti u nekoliko kategorija ovisno o namjeni, kemijskom sastavu i tome koliko se dugo koriste. Također se mogu podijeliti i kao inhibitori koji stvaraju zaštitni film i oni koji neutraliziraju kiseline. Češće se koriste inhibitori, koji stvaranjem zaštitnog filma, odbijaju vlagu od metalnih površina. Neki inhibitori imaju svrhu da štite samo pojedine vrste metala, pa ukoliko strojni dio ima više dijelova s različitim materijalima, potrebno je koristiti više različitih inhibitora za različite namjene. Uobičajene kemikalije koje se koriste za inhibitore korozije su nitriti, kromati, silikati, oksidati, borati, fosfati, tiazoli, triazoli, silikati i sl. [3], [25]

3.1.2 Modifikatori trenja

Modifikatori trenja dodaju se mazivu kako bi se smanjilo trenje između metalnih površina. Najčešće se koriste u industrijskim mazivima i automobilskim uljima. Dovoljno je dodati samo 1% modifikatora trenja u motorno ulje kako bi se trenje promijenilo. Koriste se za modifikaciju trenja kako bi se zadovoljili zahtjevi za glatki prijelaz iz statičkog u dinamičko stanje, kao i za smanjenje topline uzrokovane trenjem i smanjenu buku. Aktivni su u uljima na umjerenim radnim temperaturama i srednjem opterećenju, dok na višim temperaturama i opterećenju dolazi do njihovog degradiranja pa se u određenoj mjeri taj problem rješava dodavanjem više modifikatora trenja u mazivo. U današnje vrijeme emisije CO₂ predstavljaju jedan od najvećih globalnih problema pa automobilska industrija, kao i sve ostale industrije, na sve moguće načine pokušava smanjiti njihovo emitiranje u atmosferu. Motori s unutarnjim izgaranjem 20-25% dobivene energije od goriva izgube putem trenja. Upravo zato su se modifikatori trenja i počeli koristiti u motornim uljima i ostalim mazivima kako bi se što manje dobivene energije trošilo na trenje. Na taj se način dodatno smanjuju emisije i postiže veća ušteda goriva, kao i bolja efikasnost motora. Dodatno razvijanje organskih modifikatora trenja s visokom temperaturnom i oksidacijskom stabilnosti bit će ključ za postizanje novih formulacija motornih ulja i još manje potrošnje goriva [3], [26].

3.1.3 Aditivi protiv trošenja

Aditivi protiv trošenja produljuju vijek trajanja strojnih dijelova tako što stvaraju zaštitni sloj uz površinu. Kemijski reagiraju s metalnim površinama i sprječavaju njihov međusobni dodir. Zaštitni sloj koji se stvori troši se kako se metalne površine gibaju jedna u odnosu na drugu i postaje sve tanji. Temperatura koja nastane trenjem aktivira aditive protiv trošenja i stvaraju se novi slojevi koji zamjenjuju prvonastale i istrošene. Na taj se način ciklus obnavljanja zaštitnih slojeva konstantno ponavlja.

Kemijske tvari koje se koriste u aditivima protiv trošenja najčešće su tvari na bazi dušika, fosfora i/ili sumpora. Fosfor se najviše upotrebljava i nudi zaštitu od trošenja na relativno niskim opterećenjima. Najčešće korišteni aditiv protiv trošenja je ZDDP (Cink dialkilditiofosfat), a ujedno pokazuje i svojstva poput antioksidansa i deterdženata [3].

3.1.3.1 ZDDP (Cink dialkilditiofosfati)

Kao aditivi protiv trošenja u upotrebi su već više od 70 godina. Razlog tome je njihova niska cijena i učinkovitost. U formulacijama maziva, ZDDP aditivi dolaze kao organski spoj koji sadrži cink i fosfor. Koriste se kao višenamjenski aditivi u motornim uljima, uljima za mjenjače, zupčaničkim uljima, hidrauličkim kapljevina, mazivima i drugim primjenama. Može istovremeno djelovati kao odlično sredstvo protiv trošenja, učinkovit oksidacijski i korozijski inhibitor te kao umjeren aditiv za ekstremni tlak. Sva ta odlična svojstva ZDDP donosi po puno manjim cijenama u odnosu na alternativna rješenja i upravo zato je toliko rasprostranjen kao aditiv. ZDDP ima i polarna svojstva, što znači da ima privlačnost s materijalima poput željeza i nekim drugim metalima sadržanim u strojnim dijelovima. Ta prirodna privlačnost omogućuje da se ZDDP „zaljepi“ na metalne površine stvarajući tako vrlo tanak sloj koji pruža zaštitu od trošenja. Taj sloj također može biti prepreka koja onemogućuje prodiranje vlage i tako sprječava nastajanje korozije. Aditivi cinka usporavaju proces oksidacije i tako omogućuju duži vijek trajanja ulja, a svojstvo oksidacijskog inhibitora posjeduje i ZDDP. Iako ima brojne prednosti, ZDDP postaje sve veći problem u suvremenim motornim uljima koja moraju udovoljiti strogim zahtjevima u pogledu emisija [3], [20], [25], [26], [27].

3.1.3.2 Pojašnjenje problema vezanih uz primjenu ZDDP-a

Motorno ulje ključno je za održavanje svih vitalnih komponenti motora. Osim što podmazuje, na sebe preuzima i funkciju hlađenja, ali i smanjenja buke i vibracija. Poklopac kojim se zatvara donji dio motora, naziva se karter i ujedno služi i kao spremnik motornog ulja. Prilikom pokretanja automobila, pokreće se uljna pumpa koja preko usisnika ulja, izvlači ulje iz kartera, i odvodi ga do filtera ulja. Filter ulja uklanja mikroskopske nečistoće iz motornog ulja i na taj način čisto ulje nastavlja svoj put prema prema ključnim dijelovima motora.

Motorno ulje dolazi do ležaja radilice, klipova, bregastog vratila i ostalih ključnih komponenti i podmazuje ih. Problem nastaje kad motorno ulje završi unutar cilindra zajedno s gorivom i izgara. ZDDP kao aditiv ne bi predstavljao nikakav problem da se to ne događa. Međutim, motorno ulje može ući u prostor izgaranja između stijenke cilindra i klipnih prstena ili kroz ventile zbog potrošenih gumica ventila. U tom slučaju, aditivi poput ZDDP-a unutar

motornog ulja izgaraju i nastaje pepeo. Dolazi do onečišćenja komponenti naknadne obrade ispušnih plinova, prvenstveno fosforom iz osnovnog sastava ZDDP-a. Diesellovi motori emitiraju NO_x i krute čestice, pa im ispušni sustav sadrži DPF filtere. Pojedini ispušni sustavi Diesellovih motora sadrže i uređaj sa selektivnom katalitičkom redukcijom SCR (AdBlue, BlueTec). Ottovi motori zahtjevaju trokomponentne katalizatore koji reduciraju ugljikov monoksid (CO) i ugljikovodike (HC), a zadnjih nekoliko godina postavljaju se i na ispuh Diesellovih motora. Pepeo koji nastaje izgaranjem ZDDP-a trajno se taloži na stijenke trokomponentnih katalizatora i DPF filtera i na taj način onemogućuje reakcije oksidacije i redukcije. To znači da s vremenom takvi katalizatori više neće obavljati svoju funkciju i ispuštat će štetne komponente poput ugljikova monoksida i neizgorenih ugljikovodika u atmosferu, a uz to će i zapuniti DPF filter ukoliko se radi o ispušnom sustavu Diesellova motora. Upravo iz tog razloga, ZDDP postaje sve više nepoželjan u paketima aditiva koji se nalaze u suvremenim motornim uljima. Zato se za ZDDP aditive morala pronaći odgovarajuća zamjena, što je predstavljalo veliki izazov proizvođačima aditiva. Zamijeniti tako efikasan i cjenovno pristupačan aditiv nije jednostavan zadatak. Teško je pronaći zamjenu koja je relativno jeftina, a da istovremeno nudi toliko dobru zaštitu od trošenja, oksidacije i korozije. Zamjenski aditivi nude jednaku ili bolju zaštitu u nekim kategorijama, ali su zato značajno skuplji, ili ukoliko su cjenovno podjednaki, štite lošije od ZDDP-a. Upravo se iz tih razloga ZDDP i u današnje vrijeme koristi u svim industrijama u kojima je potrebno zaštititi strojne dijelove, jer ima nenadmašna svojstva s obzirom na cijenu. Jedino ga se u suvremenim motornim uljima za vozila izbjegava zbog već spomenutih razloga. Često cijena motornog ulja određuje kvalitetu baznog ulja i dodanog paketa aditiva, ali to ne mora uvijek biti slučaj. Pronađeni su brojni zamjenski aditivi, poput grafita, bora, politetrafluoretilena (PTFE), anorganskih ugljikovih nanočestica, aditiva na bazi molibdena, titanija i volframa. Većina zamjenskih aditiva ne sadrži metal i bazirana je na fosforu.

Nisu samo zamjenski aditivi ključni za mogućnost smanjene upotrebe ZDDP-a u suvremenim motorima. Dizajn motornih dijelova značajno je napredovao tijekom godina, tako da danas imamo otpornije materijale. Osim toga, u brojnim motorima nalaze se i specijalni premazi poput plazmenih premaza kojima se oblažu stijenke cilindara i klipovi, bregasta vratila, kao i drugi dijelovi motora, čime se postiže veća otpornost na trošenje, manje trenje i bolje odvođenje topline. Iako ZDDP za suvremene motore s unutarnjim izgaranjem najčešće nije potreban u velikim količinama, još uvijek postoje primjene u kojima se mora nešto više koristiti kako bi se spriječila moguća oštećenja na motoru. U te kategorije spadaju stariji i

klasični automobili s podizačima ventila koji imaju ravno čelo, prilikom čega se između čela tih podizača i profila bregastog vratila, odvija kontakt metal o metal zbog čega nastaje značajnije trošenje materijala. U suvremenim motorima umjesto podizača ventila s ravnim čelom, koriste se podizači ventila s valjkom. Osim njih i trkaći automobili zahtjevaju povećanu koncentraciju ZDDP-a, kao i mješavinu esterskih baznih ulja i polialfaolefina (PAO) [3], [20], [25], [26], [27].

3.1.4 Aditivi za ekstremni tlak

Aditivi za ekstremni tlak ili EP aditivi (od engl. *extreme pressure* – EP) reagiraju s metalnom površinom čime nastaje metalni spoj poput željezovog sulfida. Djeluju na sličan način kao aditivi protiv trošenja, ali im je brzina reakcije s metalnom površinom veća, a zaštitni film koji se formira jači. Aktiviraju se u trenutku kad se ukloni zaštitni prirodni oksidni sloj i kad druge površinski aktivne komponente nisu dovoljno reaktivne da stvore zaštitni film. To se događa u uvjetima rada u kojima se pojavljuju visoke brzine i temperature kao i visoka opterećenja. Nastali zaštitni film sprječava zavarivanje i zarezivanje koje uzrokuje gibanje jedne metalne površine u odnosu na drugu. Ukoliko se ovakvi aditivi ne primjenjuju, dolazi do izrazitog trošenja površine zajedno s vrlo visokom razinom trenja. S druge strane, ukoliko ih se nadoda previše, mogu uzrokovati značajnu koroziju i trošenje, tako da je od izuzetne važnosti pronaći odgovarajući balans. Aktiviraju se pri visokim opterećenjima i visokim kontaktnim temperaturama. Aditivi za ekstremni tlak najčešće sadržavaju komponente sumpora, fosfora ili bora. Obično se koriste u zupčaničkim uljima zbog čega takva ulja imaju intenzivan miris po sumporu. Nedostatak im je što mogu biti korozivni prema žutim metalima (legurama koje sadrže bakar i cink) [25], [26].

3.1.5 Aditivi protiv pjenjenja

Aditivi protiv pjenjenja imaju nisku topivost u mazivima i površinski su vrlo aktivni. Dodaju se u gotovo sva maziva kako bi se spriječilo stvaranje pjene, rast pjene ili kavitacija. Pjena se sastoji od zraka koji je obložen tankim slojem maziva. Taj tanki sloj maziva je elastičan, a tlak zraka unutar mjehurića u ravnoteži je s tlakom zraka izvan mjehurića. Aditivi protiv trošenja destabiliziraju pjenu tako što smanjuju debljinu sloja maziva. Na određenoj debljini,

pojavit će se puknuće na sloju, koje će zajedno s utjecajem gravitacije rezultirati urušavanjem mjehurića i njegovim pretvaranjem u kapljicu maziva. Najčešće korišteni aditivi protiv pjenjenja su na bazi silikonskih ulja ili polimetakrilata, a u ulje se dodaju u vrlo malim količinama [3].

3.1.6 Emulgatori i Deemulgatori

Emulgatori se koriste u tekućinama za rad s metalima, vatrootpornim tekućinama i svim primjenama u kojima je potrebno osigurati stabilnu vodeno-uljnu emulziju. Emulgatori smanjuju površinsku napetost vode. Time olakšavaju nastanak emulzije tako što dijele kapljicu vode na više manjih kapljica. Ukoliko se emulgatori ne koriste, ulje se s vremenom razdvoji od vode.

Deemulgatori djeluju suprotno od emulgatora na način da poboljšavaju odvajanje vode. Povećavaju površinsku napetost vode, što uzrokuje povećanje volumena kapljice sve dok kapljica ne potone na dno. Na taj način se voda izdvaja iz emulzije tj. stabilne smjese raspršene uljne i vodene faze. Uklanjanje vode može biti važno za smanjenje hidrolize ili oksidacije maziva. Deemulgatori se koriste kada je potrebno brzo odvajanje vode. Ovi aditivi najčešće se koriste ukoliko je ulje u kontaktu s vodom ili vodenom parom, pa se lokalno stvore emulzije. Dodaju se u ulja za mjenjače, industrijska zupčanička ulja i hidraulička ulja [3], [26], [28].

3.2 Volumensko aktivni aditivi

Volumensko aktivni aditivi obično su velike makromolekule, koje sporije teku u mazivima u odnosu na male molekule. Mogu djelovati fizikalno i kemijski s drugim spojevima unutar maziva. Neki aditivi koji su volumensko aktivni, istovremeno mogu biti i površinsko aktivni [3].

3.2.1 Modifikatori viskoznosti

Modifikatori viskoznosti ili poboljšivači indeksa viskoznosti VI su volumensko aktivni aditivi koji mijenjaju viskoznost baznog ulja. Monogradna motorna ulja poput SAE 30 ne sadrže modifikatore viskoznosti pa se zbog toga moraju mijenjati u jesen pred zimsku sezonu.

Multigradna motorna ulja poput SAE 5W-30, sadržavaju modifikatore viskoznosti, zbog čega ne zahtijevaju sezonsku izmjenu. Idealni modifikatori viskoznosti trebaju se dodavati baznom ulju u malim količinama, smanjiti potrošnju goriva, kemijski ne reagirati s baznim uljima i ostalim aditivima te imati smičnu stabilnost. Povećavaju viskoznost maziva na svim temperaturama. To povećanje je najintenzivnije na visokim temperaturama gdje se polimerni lanci produžuju zbog dodane toplinske energije, dok se na nižim temperaturama značajno manje produžuju i tako zauzimaju manji volumen unutar baznog ulja. Omogućavaju bolje tečenje motornog ulja pri niskim temperaturama te na taj način poboljšavaju potrošnju goriva. Koriste se da bi se dobila hidraulička ulja s visokim indeksom viskoznosti i zupčanička ulja s boljim svojstvima prilikom pokretanja iz stanja mirovanja ili na niskim temperaturama.

Postoji više vrsta modifikatora viskoznosti, a njihov odabir ovisi o namjeni, svojstvima baznog ulja, stupnju viskoznosti, smičnoj stabilnosti, traženoj viskoznosti pri niskim temperaturama, sposobnosti raspršivanja unutar maziva i ekonomičnosti. Proizvode se od polimera na bazi olefina (poliizobutilen – PIB), olefinskih kopolimera (OCP) ili esterskih polimera (polialkilmetakrilat – PMA) [3], [26].

3.2.2 Modifikatori točke tečenja

Modifikatori točke tečenja (tecišta) su polimerske molekule koje se dodaju mineralnim baznim uljima kako bi im se poboljšala svojstva na niskim temperaturama. Ukoliko se ovakvi aditivi ne bi koristili u baznim uljima, ona bi postala previše viskozna na niskim temperaturama i ne bi mogla slobodno teći. Pumpa za ulje zbog toga ne bi mogla ispravno obavljati svoju funkciju transporta ulja kroz ključne dijelove motora s unutarnjim izgaranjem, pa bi vrlo brzo došlo do oštećenja metalnih površina. Različita bazna ulja zahtijevaju različite modifikatore točke tečenja i u različitim količinama, kako bi se dobila željena svojstva na niskim temperaturama. Dobar modifikator točke tečenja može sniziti točku tečenja i do 40 °C. Pri dodavanju ovakvih aditiva u bazno ulje treba pripaziti na optimalnu količinu koja se nadodaje, jer sve ispod ili iznad optimalne količine, može umanjiti efikasnost aditiva. Koriste se u motornim uljima, uljima za automatske mjenjače, zupčaničkim uljima i industrijskim hidrauličkim fluidima [3], [25].

3.2.3 Disperzanti

Disperzanti produžuju vijek trajanja maziva tako što raspršuju nataloženi mulj, uklanjaju čađu i smanjuju stvaranje naslaga. Na taj način održavaju strojne dijelove čistima. U uljima za automatske mjenjače imaju ulogu održavanja čistoće te djelomično djeluju i kao antioksidansi. Kod zupčaničkih ulja uklanjaju prašinu, potpomažu bolju topivost aditiva protiv trošenja i sprječavaju nastanak korozije. U motornim uljima zadržavaju ostatke procesa izgaranja raspršenima u ulju i tako smanjuju porast viskoznosti te poboljšavaju filtrabilnost. Disperzanti se koriste za brojne namjene zbog sposobnosti čišćenja i sprječavanja gomilanja nečistoća i mulja. Uobičajena kemija disperzanata temelji se na molekulama poliizobuten sukcinimida s relativno velikim molekulskim težinama [3].

3.2.4 Deterdženti

Deterdženti se koriste za visokotemperaturne primjene u kojima se pojavljuju naslage i mulj kao rezultat oksidacije i izgaranja. Produljuju vijek trajanja motornog ulja tako što dijelove motora s unutarnjim izgaranjem održavaju čistima. Neutraliziraju kiseline koje se formiraju prilikom izgaranja, smanjuju naslage i na taj način sprječavaju lijepljenje klipnih prstenova. Ukupni bazni broj (engl. *Total Base Number – TBN*) pokazuje količinu preostalog deterdženta sposobnog da neutralizira djelovanje kiseline. Deterdženti se baziraju na kemijskim spojevima kalcija i magnezija. Uobičajeno je da deterdženti i disperzanti djeluju u sprezi pošto obavljaju slične funkcije [3].

3.2.5 Antioksidansi

Antioksidansi se dodaju u maziva kako bi usporili proces oksidacije. Odgovarajuća kombinacija antioksidansa može produžiti vijek trajanja motornog ulja i time smanjiti potrebu za učestalom zamjenom. Postoji nekoliko vrsta antioksidansa koji se koriste u motornim uljima, uljima za automatske mjenjače, zupčaničkim uljima, turbinskim uljima, kompresorskim uljima, hidrauličkim fluidima i mazivima. Glavne skupine uključuju organske antioksidanse topive u ulju i organometalne antioksidanse poput: spojeva sumpora, spojeva fosfora, spojeva sumpora i dušika, spojeva sumpora i fosfora, aromatskih spojeva amina i dr. [3], [25], [26].

4 KLASIFIKACIJE I SPECIFIKACIJE MOTORNIH ULJA

Suvremena motorna ulja iz godine u godinu moraju ispuniti strožije zahtjeve u pogledu smanjene potrošnje goriva i zadovoljavajuće razine zaštite. Zbog toga na tržištu imamo sve veći broj specifikacija koje određuju razinu kvalitete motornih ulja. Relativno veliki broj specifikacija rezultira time da potrošači najčešće ne znaju što točno kupuju. Odabir odgovarajućeg ulja dodatno se komplicira ukoliko proizvođači automobila u korisničkim priručnicima vozila ne navedu točnu API ili ACEA specifikaciju. Zbog toga će se unutar ovog poglavlja dati okvirne smjernice za izbor odgovarajućeg motornog ulja.

4.1 Klasifikacija motornih ulja prema SAE

Udruženje automobilskih inženjera (engl. *Society of Automotive Engineering – SAE*) ustanovilo je klasifikaciju motornih ulja prema viskoznosti SAE J 300, 1999. godine. Prema SAE klasifikaciji, motorna maziva ulja dijele se u dvije osnovne skupine: monogradna i multigradna. Monogradna ulja su sezonska, što znači da se moraju mijenjati s obzirom na godišnja doba (primjer: SAE 30). Takva ulja se obično koriste u vrtnim strojevima poput kosilica i trimera, jer se koriste od proljeća do jeseni. Zimi takvo ulje ne bi bilo u stanju slobodno teći kroz motor. Multigradna ulja se mogu koristiti tijekom cijele godine (primjer: SAE 5W-30). Takvim uljima viskoznost na niskim temperaturama udovoljava propisima za zimska ulja (W – engl. *winter*), a kod 100 °C zahtjevima za ljetna ulja (bez W). Ukoliko govorimo o multigradnom motornom ulju SAE 5W-30, tada broj 5 označava stupanj viskoznosti na niskim temperaturama. Što je taj broj manji, niža je viskoznost na niskim temperaturama pa je lakše pokretanje motora iz stanja mirovanja jer ulje lakše teče. Zato se za zimske uvjete često koriste motorna ulja SAE 0W-30, jer takva ulja u trenutku pokretanja motora brže dolaze do ključnih dijelova i podmazuju ih. Broj 30 označava stupanj viskoznosti na visokim temperaturama. Što je taj broj veći, ulje je viskoznije i obrnuto, što je manji, ulje lakše teče [29], [30].

Svako vozilo ima precizno određenu gradaciju motornog ulja kojom se osigurava ispravan rad motora s unutarnjim izgaranjem i taj podatak se nalazi u korisničkom priručniku vozila. Izuzetno je važno držati se svih uputa i propisa danih u korisničkom priručniku. Novija vozila osim u korisničkom priručniku, imaju napisanu odgovarajuću gradaciju i na čepu za dolijevanje ulja na motoru. Iako je preporučljivo držati se navedene gradacije, u korisničkim priručnicima navode se i iznimke s obzirom na prosječnu temperaturu okoliša u kojem se vozilo nalazi. Ukoliko vozilo ima propisanu gradaciju SAE 5W-30, uz određene temperaturne uvjete, moguće je koristiti i drukčije gradacije. U zimskim uvjetima korisnik vozila može odabrati i gradaciju SAE 0W-30 umjesto SAE 5W-30, ali to je dozvoljeno samo u slučaju ekstremno niskih temperatura (između $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ i $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$). SAE 0W-30 u tom slučaju lakše teče i lakše dolazi do ključnih dijelova motora prilikom pokretanja vozila iz stanja mirovanja (tzv. hladni start) za razliku od SAE 5W-30. Za uvjete do $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$, SAE 5W-30 je dovoljno dobra gradacija koja će osigurati ispravan i siguran rad motora. Isto tako, ukoliko se radi o izrazito visokim temperaturama na kojima vozilo radi ljeti, moguće je umjesto SAE 5W-30 koristiti i SAE 5W-40. Ukoliko se odabere pogrešna gradacija motornog ulja, s vremenom može doći do oštećenja motora pa je odabir ispravne gradacije motornog ulja izuzetno važan [31].

4.2 Klasifikacija motornih ulja prema API

Američki institut za naftu (engl. *American Petroleum Institute – API*) ustanovio je klasifikaciju motornih ulja prema kategorijama s obzirom na njihove performanse. Usporedba kategorija prikazana je Tablicom 1. prema [32], [33].

Tablica 1. Usporedba kategorija prema API

Kategorija	Status	Opis
SP	U upotrebi	Najnovija kategorija predstavljena u svibnju 2020. omogućava: zaštitu od samozapaljenja gorive smjese pri niskim brzinama (engl. <i>Low Speed Pre-Ignition – LSPI</i>), zaštitu od trošenja lanaca razvodnog mehanizma, poboljšanu zaštitu od naslaga na visokim temperaturama za klipove i turbopunjače te strožu kontrolu mulja. Podudara se s ILSAC GF-6A
SN PLUS	U upotrebi	Za motore konstruirane 2021. godine i starije.
SN	U upotrebi	Za motore konstruirane 2021. godine i starije.
SM	U upotrebi	Za motore konstruirane 2010. godine i starije.
SL	U upotrebi	Za motore konstruirane 2004. godine i starije.
SJ	U upotrebi	Za motore konstruirane 2001. godine i starije.
SH, SG, SF, SE, SD, SC, SB, SA	Izvan upotrebe	OPREZ! Nije prikladno za upotrebu u većini automobilskih motora konstruiranih nakon 1996. Ne može se osigurati odgovarajuća zaštita od oksidacije, trošenja ili nakupljanja mulja u motoru.

Tablicom 2. dan je detaljan pregled API kategorija s obzirom na dopuštenu razinu fosfora, sumpora i zahtjeva za viskoznošću pri povišenoj temperaturi (150 °C) u uvjetima visokih smicanja (10^6 s^{-1}) (engl. *High Temperature High Shear – HTHS*) [34], [35].

Tablica 2. Dopuštene vrijednosti fosfora, sumpora i HTHS viskoznosti prema API

Kategorija	HTHS (mPa*s)	Fosfor (%)	Sumpor (%)
SP	≥ 2.6	od 0.06 do 0.08 (od 600 ppm do 800 ppm)	≤ 0.5 (≤ 5000 ppm)
SN PLUS	≥ 2.6	od 0.06 do 0.08 (od 600 ppm do 800 ppm)	≤ 0.5 (≤ 5000 ppm)
SN	≥ 2.6	od 0.06 do 0.08 (od 600 ppm do 800 ppm)	≤ 0.5 (≤ 5000 ppm)
SM	≥ 2.6	od 0.06 do 0.08 (od 600 ppm do 800 ppm)	≤ 0.5 (≤ 5000 ppm)
SL	≥ 2.6		
SJ	≥ 2.6		
*Navedene vrijednosti fosfora i sumpora vrijede samo za SAE gradacije 5W-20, 5W-30, 0W-20, 0W-30 i 10W-30. Za sve ostale SAE gradacije nije propisana maksimalna vrijednost fosfora i sumpora. [35]			
1 mPa*s = 1 cP 1 ppm = 1mg / kg = 0.0001% 100 ppm = 100 mg / kg = 0.01%			

4.3 ACEA specifikacije motornih ulja

Udruženje europskih proizvođača automobila (fran. *Association des Constructeurs Européens d'Automobiles* – ACEA) je uvela kategorije za Ottove i Dieselove motore osobnih vozila s obzirom na zahtjev za kvalitetom i primjenu.

Tablicom 3. prikazana su ACEA ograničenja s obzirom na dopuštenu razinu fosfora, sumpora, sulfatnog pepela, minimalnog ukupnog baznog broja TBN i zahtjeva za viskoznošću pri povišenoj temperaturi (150 °C) u uvjetima visokih smicanja (10^6 s^{-1}) HTHS prema [34].

Tablica 3. Dopuštene vrijednosti sulfatnog pepela, fosfora, sumpora, HTHS viskoznosti i minimalnog ukupnog baznog broja TBN prema ACEA

ACEA specifikacija	HTHS (mPa*s)	Sulfatni pepeo (%)	Fosfor (%)	Sumpor (%)	Minimalni TBN
A3/B4-21	≥ 3.5	od 1.0 do 1.6			≥ 10
A5/B5-21	od 2.9 do 3.5	≤ 1.6			≥ 8
A7/B7-21	od 2.9 do 3.5	≤ 1.6			≥ 6
C2-21	≥ 2.9	≤ 0.8	od 0.07 do 0.09	≤ 0.3	
C3-21	≥ 3.5	≤ 0.8	od 0.07 do 0.09	≤ 0.3	≥ 6
C4-21	≥ 3.5	≤ 0.5	≤ 0.09	≤ 0.2	≥ 6
C5-21	od 2.6 do 2.9	≤ 0.8	od 0.07 do 0.09	≤ 0.3	≥ 6
C6-21	od 2.6 do 2.9	≤ 0.8	od 0.07 do 0.09	≤ 0.3	≥ 4
1 mPa*s = 1 cP 1 ppm = 1mg / kg = 0.0001% 100 ppm = 100 mg / kg = 0.01%					

4.4 Specifikacije proizvođača motora / vozila Volkswagen

Zahtjevi ACEA specifikacija predstavljaju samo osnovne zahtjeve na koje proizvođači motora i vozila nadograđuju svoje dodatne zahtjeve. Da bi zadovoljili sve strože zahtjeve koji se odnose na smanjenje emisija ispušnih plinova, proizvođači motora razvijaju različite konstrukcije motora i sustave naknadne obrade ispušnih plinova, a rezultat toga su različiti zahtjevi za kvalitetom motornog ulja [36]. Volkswagen je europski proizvođač motora / vozila koji ima nekoliko značajnih specifikacija za motorna ulja. Motorna ulja s Volkswagen specifikacijama VW 502/505 i VW 504/507 su najčešća i najkorištenija ulja na tržištu.

VW 502.00 – Motorno ulje za Ottove (benzinske) motore bez produženog intervala zamjene (15000 km ili jednom godišnje), HTHS viskoznost od najmanje 3.5 mPa*s, ACEA A3 + dodatni VW testovi. Nasljednik specifikacija VW 501.01 i VW 500.00 [36], [37]

VW 504.00 – Motorno ulje za Ottove (benzinske) motore s produženim intervalom zamjene (engl. *Longlife Service – LL*). Zamjenjuje VW 503.00 i VW 503.01 specifikacije. Ulja VW 504.00 pogodna su za motore koji zadovoljavaju zahtjeve standarda Euro IV i iznad [37].

VW 505.00 – Motorno ulje za Dieselove motore bez produženog intervala zamjene (15000 km ili jednom godišnje), HTHS viskoznost od najmanje 3.5 mPa*s, ACEA B4 + dodatni VW testovi [36].

VW 507.00 – Motorno ulje za Dieselove motore s produženim intervalom zamjene. Ulja s niskim i srednjim SAPS udjelom koja zadovoljavaju zahtjeve standarda Euro IV i iznad. Prikladna za gotovo sve VW dieselske motore od 2000. godine nadalje s produljenim servisnim intervalima i pumpa – dizna motorima (njem. *Pumpe – Düse*). Isključuje motore V10 PD TDI, R5 i VW gospodarska vozila bez ugrađenog DPF filtera. Oni moraju koristiti motorno ulje specifikacije 506.01 [37].

Volkswagen specifikacija VW 502.00 uvijek se nalazi uz specifikaciju VW 505.00 pa tako imamo VW 502/505. To su motorna ulja koja se koriste i za Ottove i za Dieselove motore istovremeno. Isto tako i VW 504.00 i 507.00 dolaze zajedno kao VW 504/507.

Osim Volkswagen specifikacija, postoji još nekoliko specifikacija drugih proizvođača motora i vozila. Imamo specifikacije Daimlera (Mercedes Benz) oznake „MB-Approval“, BMW specifikacije oznake „BMW Longlife“ i specifikacije ostalih proizvođača kao što su Porsche, Opel, Ford.

VW 504/507 obično dolazi uz ostale specifikacije kao što su MB-Approval 229.31/229.51, Porsche C30, BMW Longlife-04, API klasifikaciju SN, SN PLUS ili SP i ACEA specifikaciju C3 [38], [40].

VW 504/507 najsuremenija je VW specifikacija i dolazi u gradacijama SAE 0W-30 i SAE 5W-30. Da bi motorno ulje moglo dobiti VW 504 i VW 507 odobrenje, mora se temeljiti na baznim uljima III grupe i baznim uljima IV (PAO) grupe [38], [39]. VW 504/507 specifikacija u potpunosti je kompatibilna s prethodnim specifikacijama poput VW (502.00, 503.00, 503.01, 505.00, 506.00 i 506.01 (uz iznimku V10 PD TDI i R5 motora koji su se proizvodili prije 6. mjeseca 2006. godine)) [39], [40], [41], [42].

4.5 Odabir odgovarajuće specifikacije motornog ulja

Korisnik vozila odabire odgovarajuće motorno ulje tako što određuje sljedeće klasifikacije i specifikacije iz korisničkog priručnika vozila:

- SAE gradaciju motornog ulja
- API klasifikaciju
- ACEA specifikaciju
- Specifikaciju proizvođača motora (nije nužno)

SAE gradacija motornog ulja određuje se prema korisničkom priručniku vozila, a postupak je opisan u poglavlju 4.1. *Klasifikacija motornih ulja prema SAE.*

API klasifikaciju najjednostavnije je odrediti zbog toga što su svi motori koji zahtijevaju starije klasifikacije poput API SJ, SL ili SM, kompatibilni s najnovijim API SN, SN PLUS ili SP klasifikacijama motornih ulja. Danas je na tržištu velika većina motornih ulja označena s API SN i API SN PLUS, dok API SP klasifikacija u 2021. godini još uvijek nije toliko zastupljena pošto je predstavljena u 2020. godini.

ACEA klasifikacije mogu biti znatno teže za odrediti ukoliko nisu navedene u korisničkom priručniku vozila. Mnoga starija vozila u korisničkom priručniku imaju navedenu samo API klasifikaciju, bez ACEA specifikacije ili specifikacije proizvođača motora. Također postoji i situacija u kojoj je navedena ACEA specifikacija poput A3/B4, kao i SAE 5W-30 gradacija, ali korisnik vozila ne može pronaći baš tu kombinaciju u trgovinama automobilske opreme, pa se mora odlučiti za neku drugu opciju. Zbog izuzetno velikog broja motornih ulja i

različitim specifikacija i odobrenja proizvođača, korisnici vozila često nisu sigurni je li izabrano motorno ulje najbolji odabir i hoće li upotrebom takvog motornog ulja nastati šteta na motoru.

Da bi se moglo shvatiti kako odabrati motorno ulje prema ACEA specifikacijama, najprije treba shvatiti što je SAPS i kako je povezan s udjelom ZDDP aditiva i zaštitom motora. Na tržištu se pojavljuje sve veći broj motornih ulja s niskim ili srednjim udjelom sulfatnog pepela, fosfora i sumpora koja na sebi imaju oznake „low SAPS“ ili „mid SAPS“ (engl. *SAPS – Sulphated Ash, Phosphorous and Sulphur*). SAPS su aditivi koji se dodaju motornom ulju kako bi se postiglo sljedeće: dovoljno visok ukupni bazni broj TBN (bazna rezerva za neutraliziranje jakih i slabih kiselina), visoka toplinska stabilnost, zaštita od oksidacije, trošenja, korozije i stvaranja naslaga. Time se postižu produženi intervali zamjene, kvaliteta i duži vijek trajanja motornog ulja. U kratici SAPS, „SA“ predstavlja sulfatni pepeo (testiranje opisano u poglavlju 5.5). Sulfatni pepeo nije aditiv koji se nadodaje motornom ulju, nego je količina metalnog sadržaja koji nastaje kao posljedica izgaranja motornog ulja. Zatim slovo „P“ u kratici predstavlja fosfor. To je aditiv koji se dodaje ulju kako bi se spriječilo trošenje metalnih dijelova i poboljšala oksidacijska stabilnost. Fosfor stvara tanki sloj na metalnim površinama čime sprječava kontakt metal o metal i trošenje uzrokovano trenjem. Slovo „S“ u kratici predstavlja sumpor. To je također aditiv koji se dodaje motornom ulju kako bi se osigurala čistoća motora, zaštita od trošenja i zaštita protiv oksidacije. Iako fosfor i sumpor imaju vrhunska svojstva kao aditivi, njihov udio u motornom ulju sve se više ograničava zbog štetnog djelovanja fosfora i sumpora na komponente naknadne obrade ispušnih plinova. Fosfor iz osnovnog sastava ZDDP-a tvori većinu ukupnih molekula fosfora u motornom ulju. Osim u obliku ZDDP aditiva, fosfor se kao aditiv unosi u motorno ulje i u drugim oblicima. Zbog postupnog smanjivanja fosfora, smanjuje se i ZDDP u motornim uljima. Zbog toga su se na tržište uvela motorna ulja s niskom i srednjom SAPS razinom. Takva ulja predstavljaju veliku većinu dostupnih ulja na tržištu.

API je 2004. godine predstavio SM kategoriju [43]. Tom kategorijom se po prvi put smanjio udio fosfora na vrijednosti između 600 i 800 ppm kako prikazuje Tablica 2. Te vrijednosti nisu se mijenjale niti u novim specifikacijama poput API SN, SN PLUS i SP. Zbog toga motorna ulja SAE gradacije 5W-20, 5W-30, 0W-20, 0W-30 i 10W-30 koja imaju API klasifikaciju SM, SN, SN PLUS ili SP, u svom sastavu ne smiju imati više od 800 ppm fosfora. Takva motorna ulja se označavaju kao ulja s niskim SAPS udjelom (Low SAPS) ili

srednjim SAPS udjelom (Mid SAPS). Osim fosfora, navedena motorna ulja u svom sastavu imaju i cink (sastavni dio ZDDP-a). Proizvođači ulja u paket aditiva obično stavljaju 10-15% više cinka u odnosu na fosfor. Ukoliko imamo 800 ppm fosfora u motornom ulju, cink će najčešće biti na 900 ppm [44], [49].

Sve ostale SAE gradacije poput 5W-40, 15W-30, 15W-40, 20W-40 i sl. nisu ograničene udjelom fosfora prema API, pa mogu imati i znatno više razine od 800 ppm. Takva ulja obično imaju vrijednosti fosfora i cinka iznad 1000 ppm [44], [49]. Zbog toga se nazivaju Full SAPS motornim uljima, tj. uljima s visokim SAPS udjelom.

Prema Tablici 3. vidi se da ACEA specifikacije A3/B4, A5/B5 i A7/B7 nemaju ograničenja vrijednosti fosfora. Zbog toga bi se moglo zaključiti kako su motorna ulja s takvim specifikacijama nužno i Full SAPS ulja s većom količinom ZDDP aditiva za zaštitu motora od trošenja. Međutim, to nikako ne bi bilo posve točno. Ukoliko motorno ulje istodobno ima API klasifikaciju poput API SN i ACEA klasifikaciju poput A3/B4, prvo se gleda API klasifikacija i njena ograničenja.

Primjer 1.

Motorno ulje gradacije SAE 5W-30, API SN, ACEA A3/B4. Zbog ograničenja od 800 ppm fosfora koje 5W-30 ulja imaju prema API SN, takva ulja ne mogu biti Full SAPS ulja, bez obzira što ACEA A3/B4 nema ograničenja za fosfor. Zato se takvo ulje naziva Mid SAPS uljem.

Primjer 2.

Motorno ulje gradacije SAE 5W-40, API SN, ACEA A3/B4. Gradacija SAE 5W-40 prema Tablici 2. nije ograničena udjelom fosfora od 600 do 800 ppm prema API. Zbog toga takva ulja mogu imati znatno veće vrijednosti fosfora i cinka. ACEA u A3/B4 kategoriji također ne ograničava vrijednosti fosfora, pa proizvođače ulja ništa ne sprječava da u ovakva ulja stave više fosfora i cinka (više ZDDP aditiva) te se takva ulja tada nazivaju Full SAPS uljima.

Primjer 3.

Motorno ulje gradacije SAE 5W-40, API SN, ACEA C3. Kao i u *Primjeru 2.*, gradacija SAE 5W-40 prema Tablici 2. nije ograničena udjelom fosfora od 600 do 800 ppm prema API. Međutim, u ovom slučaju ACEA C3 prema Tablici 3. postavlja uvjet za vrijednosti fosfora između 700 i 900 ppm. Ovakvo motorno ulje u tom slučaju ima oko 900 ppm fosfora i 1000

ppm cinka. Zbog toga ovo ulje ne može biti Full SAPS ulje, nego se označava kao Mid SAPS motorno ulje.

Primjer 4.

Motorno ulje gradacije SAE 5W-30, ACEA C3 (udjel fosfora 850 ppm). Prema API klasifikaciji motornih ulja, SAE 5W-30 motorna ulja moraju imati od 600-800 ppm fosfora kako bi dobila API klasifikaciju. Proizvođač je odlučio staviti 50 ppm više u formulaciju kako bi dobio ulje traženih svojstava. Zbog toga takvo ulje ne može dobiti API klasifikaciju. ACEA C3 prema Tablici 3. dozvoljava udio fosfora između 700 i 900 ppm. Zbog toga ovo ulje može dobiti ACEA C3 specifikaciju [45].

Primjer 5.

Motorno ulje gradacije SAE 5W-30, ACEA C4 (udjel fosfora 500 ppm). Kao i u *Primjeru 4.*, udjel fosfora je izvan vrijednosti 600-800 ppm. Zbog toga ovakvo ulje ne može dobiti API klasifikaciju. ACEA C4 prema Tablici 3. nema donju granicu za udio fosfora jer dozvoljava udio fosfora ≤ 900 ppm. Ovakvo motorno ulje se naziva Low SAPS uljem. ACEA C4 specifikacija uglavnom predstavlja Low SAPS motorna ulja, dok ACEA C2, C3, C5 i C6 predstavljaju Mid SAPS motorna ulja [47].

Važno je napomenuti da neki proizvođači motornih ulja označavaju vrijednosti od 500-700 ppm fosfora kao Low SAPS ulja, dok neki drugi to isto rade sa vrijednostima od 800 ppm fosfora. Granica između naziva Low SAPS i Mid SAPS tako ostaje na izboru proizvođača motornih ulja [49].

Za prosječnog korisnika vozila, univerzalna ACEA specifikacija koja pokriva najveći raspon zahtjeva za zaštitom, od zaštite protiv trošenja motora do zaštite trokomponentnih katalizatora i DPF filtera, svakako je ACEA C3 specifikacija uz srednji SAPS udjel (Mid SAPS). Motorna ulja specifikacije ACEA C3 tako imaju HTHS viskoznost ≥ 3.5 mPa*s i oko 800-900 ppm fosfora i 850-1000 ppm cinka što je sasvim dovoljno za zaštitu od trošenja metalnih dijelova suvremenih Ottovih i Dieselovih motora. Osim ZDDP-a, ovakva ulja koriste i druge zaštitne aditive poput organskog molibdena i bora kako bi se djelomično nadomjestio smanjeni udio ZDDP-a [45]. Zbog toga je ACEA C3 jedna od najčešćih specifikacija koje se mogu pronaći na motornim uljima diljem Europe i sve više potiskuje specifikaciju ACEA A3/B4 (navedeno vrijedi za SAE 5W-20, 5W-30, 0W-20, 0W-30 i 10W-30). Valja imati na umu da nije svako

ACEA C3 motorno ulje isto. Neka C3 ulja dolaze uz VW 504/507 specifikaciju s najkvalitetnijim baznim uljima grupe III i IV (PAO), dok neka dolaze uz VW 502/505 specifikaciju. VW 502/505 nema toliko kvalitetna bazna ulja i može sadržavati djelomično zastarjele pakete aditiva, iako također osigurava izuzetno dobru zaštitu uz nešto nižu cijenu u odnosu na VW 504/507 [41]. Odlična kvaliteta motornih goriva u Europi (≤ 10 ppm sumpora) omogućava produžene intervale zamjene korištenjem specifikacije VW 504/507. Korištenjem takve specifikacije u nekim dijelovima svijeta koja imaju znatno veće udjele sumpora u motornim gorivima, ne bi se postigle prednosti koje imaju LL (Long Life) motorna ulja. Osim toga, takva ulja imaju smanjeni udio bazne rezerve (smanjeni ukupni bazni broj TBN) zbog smanjene SAPS razine. U slučaju korištenja lošijeg motornog goriva s većom količinom sumpora, takva motorna ulja bi znatno brže degradirala [48].

Osim ZDDP aditiva i SAPS udjela, kod ACEA specifikacija posebnu pozornost treba obratiti na HTHS viskoznost. Ukoliko u korisničkom priručniku vozila piše da treba koristiti motorno ulje specifikacije ACEA A5/B5 koja prema Tablici 3. ima HTHS viskoznost od 2.9 do 3.5 mPa*s, to znači da je motor tog vozila dizajniran tako da može podnijeti smanjenu HTHS viskoznost i tako postići određenu uštedu goriva. U takve motore može se staviti i ACEA C3 koja ima HTHS viskoznost ≥ 3.5 mPa*s. Također se može staviti i najnovija ACEA specifikacija A7/B7 jer ima HTHS viskoznost od 2.9 do 3.5 mPa*s. Osim njih, moguće je staviti i ACEA A3/B4 specifikaciju s HTHS ≥ 3.5 mPa*s ukoliko automobil nema DPF filter. Međutim, ako se radi o obrnutom slučaju u kojem ACEA A5/B5 ide u motor dizajniran za ACEA A3/B4, zbog smanjene HTHS viskoznosti može doći do oštećenja motora.

5 LABORATORIJSKO ISPITIVANJE MOTORNIH ULJA

Laboratorijskim ispitivanjem odredila su se osnovna svojstva i međusobne razlike između motornih ulja. Ispitalo se nekoliko vrsta suvremenih SAE 5W-30 motornih ulja. Popis ispitivanih ulja, njihovih proizvođača i klase prema SAE klasifikaciji motornih ulja dani su u Tablici 4.

Tablica 4. Popis ispitivanih motornih ulja

R.br.	Naziv ulja	Proizvođač	SAE klasifikacija
1.	Castrol Magnatec STOP-START 5W-30 A5	Castrol	5W-30
2.	Castrol Edge 5W-30 LL	Castrol	5W-30
3.	Liqui Moly 5W-30 TOP TEC 4200	Liqui Moly	5W-30
4.	Ravenol VMP 5W-30	Ravenol	5W-30
5.	Motul X-clean 8100 5W-30	Motul	5W-30
6.	Shell Helix Ultra 5W-30 (novo ulje)	Shell	5W-30
7.	Shell Helix Ultra 5W-30 (nekorišteno ulje, otvoreno godinu dana)	Shell	5W-30
8.	Shell Helix Ultra 5W-30 (ulje eksploatirano u automobilu oko 15000 prijeđenih km)	Shell	5W-30

Ispitivanje je uključilo određivanje sljedećih parametara:

- ukupnog kiselinskog broja (engl. *Total Acid Number – TAN*)
- dinamičke viskoznosti na 20 °C i 40 °C
- gustoće na 20 °C i 40 °C
- plamišta i
- sulfatnog pepela.

5.1 Ukupni kiselinski broj i ukupni bazni broj

Ukupni kiselinski broj (engl. Total Acid Number – TAN) predstavlja količinu kiselih komponenti u motornom ulju. Svako motorno ulje ima svoj ukupni kiselinski broj TAN i ukupni bazni broj (engl. Total Base Number – TBN). Novo motorno ulje može sadržavati kisele komponente poput organskih i anorganskih kiselina, estere i neke aditive koji sadrže određenu kiselost. Zbog toga nova motorna ulja imaju ukupni kiselinski broj TAN približno ≤ 2 mg KOH/g, premda mogu imati i nešto više vrijednosti od 2 mg KOH/g [3].

Kako se ulje u motoru s vremenom eksploatira, tako mu i ukupni kiselinski broj raste. Zbog procesa oksidacije, kao i zbog izgaranja goriva, postupno se u motornom ulju počinju stvarati sve veće količine kiseline. Posebice ako se radi o niskoj kvaliteti goriva s visokim sadržajem sumpora. Učestalo prelaženje vrlo kratkih udaljenosti automobilom, također je jedan od razloga povećane kiselosti. Izgaranjem goriva u cilindru nastaju glavni produkti izgaranja, ugljikov dioksid CO₂ i vodena para te preko 100 različitih, uglavnom otrovnih spojeva [20]. Prilikom izgaranja, produkti izgaranja mogu djelomično proći između klipnih prstenova i stijenki cilindra (engl. *blow by*) i na taj način dospjeti u kućište radilice pa manji dio vodene pare završava u motornom ulju [51]. U slučaju prelaženja kratkih udaljenosti, motor ne može postići optimalnu radnu temperaturu pa samim tim niti motorno ulje ne postiže svoju optimalnu radnu temperaturu. Vodena para koja je došla u kontakt s motornim uljem ne može iz njega ispariti pošto ulje nije dovoljno zagrijano. Svako motorno ulje u sebi ima određenu količinu sumpora, kao i goriva koja ga sadrže u vrlo malim količinama. Vodena para dolazi u kontakt sa sumporom iz goriva i motornog ulja i stvara se određena količina sulfatne kiseline. Nastala sulfatna kiselina, koja je vrlo korozivan spoj, na taj način povećava ukupni kiselinski broj motornog ulja i ono zbog toga postupno degradira. Zato se, između ostalog, u priručnicima za korištenje automobila navodi da se ulje treba mijenjati s obzirom na prijeđeni broj kilometara ili jedanput godišnje.

Proizvođači aditiva za motorna ulja riješili su ovaj problem dodavanjem aditiva kao što su deterdženti i disperzanti i na taj način omogućili neutraliziranje kiseline u motornom ulju. Ukupni bazni broj TBN predstavlja sposobnost aditiva motornog ulja da neutraliziraju kiseline nastale procesom izgaranja. Bez tih aditiva, jake kiseline unutar motornog ulja korozivno bi djelovale na metalne dijelove motora s unutarnjim izgaranjem i tako uzrokovale ubrzano trošenje i oštećenje. Nova motorna ulja imaju ukupni bazni broj TBN između 6 i 13 mg KOH/g. U prošlosti su motorna goriva poput benzina i dizelskog goriva imala veće

količine sumpora. Motorna ulja su također sadržavala više sumpora. To je bilo moguće zbog relativno niskih zahtjeva u pogledu štetnih emisija. Zbog toga su motorna ulja morala sadržavati više aditiva za neutraliziranje kiseline (morala su imati veću baznu rezervu), što je značilo i veći ukupni bazni broj ulja. U današnje vrijeme je situacija znatno drugačija, jer je reduciranje štetnih emisija postalo izuzetno važno. Motorna goriva zbog toga sadržavaju izuzetno niske razine sumpora, baš kao i pojedina motorna ulja. Zbog toga više nema potrebe za relativno visokom baznom rezervom u motornim uljima, što znači da ukupni bazni broj suvremenih motornih ulja može biti i manji. Na tržištu se pojavljuje sve veći broj motornih ulja s niskim ili srednjim udjelom sulfatnog pepela, fosfora i sumpora koja na sebi imaju oznake „low SAPS“ ili „mid SAPS“ (engl. *SAPS – Sulphated Ash, Phosphorous and Sulphur*, tj. sulfatni pepo, fosfor i sumpor). Motorna ulja s niskim i srednjim SAPS udjelom (Low SAPS, Mid SAPS) imaju manji ukupni bazni broj u odnosu na motorna ulja s visokim SAPS udjelom (Full SAPS). Desetljećima je ukupni bazni broj bio standard u industriji s kojim se određivalo u kojem je stanju eksploatirano motorno ulje i kada je vrijeme za njegovu zamjenu. Pad vrijednosti ukupnog baznog broja, slijedio je porast vrijednosti ukupnog kiselinskog broja, ali u današnje vrijeme to više nije pravilo. Smanjenjem ukupnog baznog broja, više se ne mora nužno vidjeti porast ukupnog kiselinskog broja i metala nastalih trošenjem. Suvremeni motori s unutarnjim izgaranjem bolje su dizajnirani, imaju bolje i otpornije materijale, poboljšano brtvljenje klipnih prstena što rezultira smanjenjem prolaska produkata izgaranja između klipa i cilindra u kućište radilice. Također postižu više temperature što dovodi do pojave oksidacije, povećane viskoznosti, naslaga i slabih kiselina. Tradicionalni deterdženti više nisu dovoljni da bi se neutralizirale slabe kiseline, pa se moraju koristiti drugačije vrste deterdženata kako bi se spriječilo stvaranje naslaga. Ukupni bazni broj temeljen na tradicionalnim deterdžentima, više nije pokazatelj kvalitete ulja, ili vijeka trajanja ulja, pa se stoga više ne smije smatrati jedinstvenim ključnim parametrom na temelju kojeg se procjenjuje cjelokupno stanje i performanse motornog ulja. Pravilna analiza zato mora uključivati i određivanje oksidacije, viskoznosti, ukupnog kiselinskog broja i metala nastalih trošenjem, kako bi se dobila potpuna slika stanja motornog ulja [3], [11], [50], [53], [54].

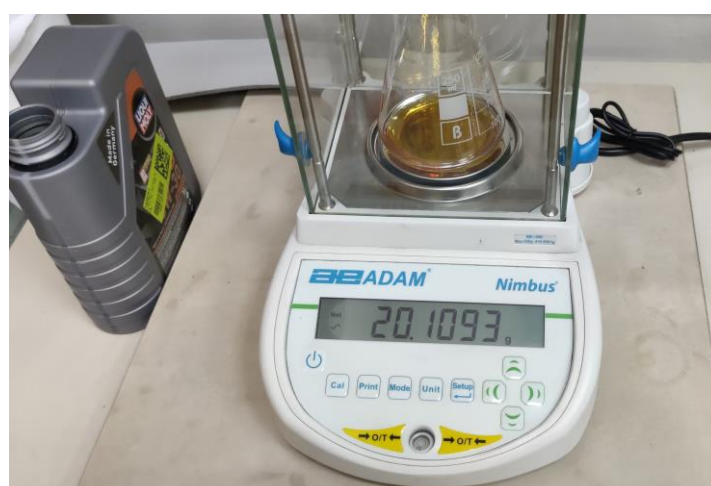
5.1.1 Postupak ispitivanja ukupnog kiselinskog broja TAN

Utvrđivanje ukupnog kiselinskog broja svih motornih ulja odvijalo se prema zahtjevima norme ASTM D974. Postupak ispitivanja ukupnog kiselinskog broja u laboratoriju započinje

preciznim vaganjem uzorka motornog ulja. Erlenmeyerova tikvica stavi se na preciznu vagu i namjesti se tako da se oduzme masa tikvice (tzv. tariranje) tako da vaga s tikvicom pokazuje 0.000g. Zatim se pipetom uzima uzorak motornog ulja izravno iz njegove ambalaže, kako bi se izbjegla kontaminacija ulja koja bi mogla negativno utjecati na rezultate. Uzorak se pipetom vrlo pažljivo nadodaje sve dok vaga ne pokaže vrijednost od 20g.



Slika 1. Odvaga potrebne količine mazivog ulja



Slika 2. Odvagani uzorak nakon postupka tariranja

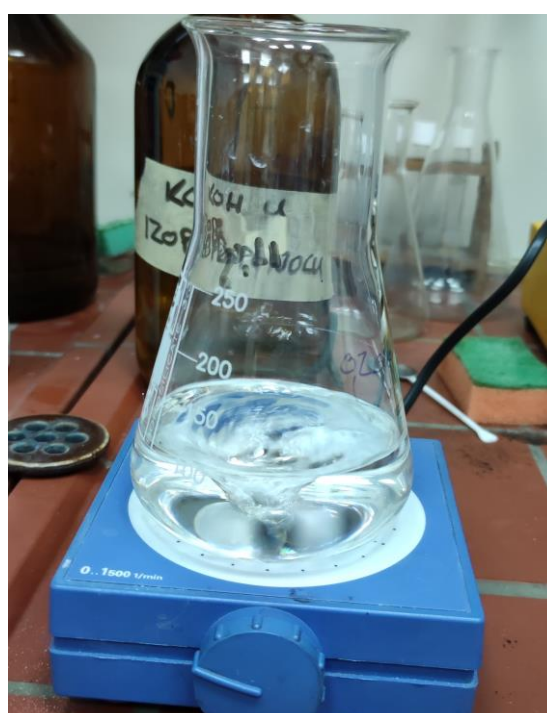
Nakon završenog postupka vaganja, uzorak se privremeno ostavlja na vagi i kreće se s postupkom pripreme mješavine toluena, izopropanola i vode. U drugu erlenmeyerovu tikvicu pipetom nadodajemo 50 ml izopropanola, 44.5 ml toluena i 0.5 ml vode. Dobivenu mješavinu dodatno promiješamo magnetskom miješalicom.



a)



b)



c)

Slika 3. Prikaz pokusa utvrđivanja kiselinskog broja ulja: a) raspored potrebnih kemikalija u laboratorijskom digestoru, b) odmjerne tikvice s uzorcima toluena i izopropanola, c) miješanje kemikalija na magnetnoj miješalici.

Mješavinu izopropanola, toluena i vode, ulijemo u izvagani uzorak ulja i lagano promiješamo dok se uzorak u potpunosti ne homogenizira. Zatim pipetom nadodajemo 0.5 ml indikatora p-naftolbenzeina do promjene boje (narančasta u kiselom, zelenosmeđa u lužnatom). Dodavanjem indikatora do trenutka pojave narančaste boja potvrđuje se prisutnost kiseline. Dobivena jednofazna otopina se zatim titrira sa standardnom otopinom baze ili kiseline na sobnoj temperaturi. Pošto je indikator pokazao prisutnost kiseline, otopina se titrira standardnom otopinom baze, kalijevim hidroksidom KOH. Titrant se dodaje kap po kap uz intenzivno miješanje, a postupak titracije završava kad indikator promijeni boju iz narančaste u zelenosmeđu. Promjena boje mora se zadržati nakon 15 sekundi ostavljanja mješavine u stanju mirovanja. Ukoliko se ne zadrži zelenosmeđa boja, nastavlja se s dodatnim titriranjem. Na kraju titracije, odredi se na mjernoj skali koliko se potrošilo otopine kalijeva hidroksida i očitana vrijednost se zabilježi. Dobivene vrijednosti unesu se u formulu i izračuna se ukupni kiselinski broj motornog ulja.

$$TAN = \frac{[(V(KOH) - V(KOH)_{SP}) \cdot c(KOH) \cdot M(KOH)]}{m(\text{ulja})} \dots\dots\dots (1)$$

Gdje je:

TAN – ukupni kiselinski broj, mg KOH/g

$V(KOH)$ –volumen KOH utrošen za titraciju uzorka, mL

$V(KOH)_{SP}$ –volumen KOH utrošen za titraciju uzorka, mL

$c(KOH)$ - molarna koncentracija otopine KOH, mol/L

$c(HCl)$ - molarna koncentracija otopine HCl, mol/L

$M(KOH)$ - molarna masa KOH, g/mol

$m(\text{ulja})$ - odvaga ispitivanog ulja, g



Slika 4. Prikaz mogućih obojenja uzorka prilikom utvrđivanja TAN-a

5.1.2 Rezultati ispitivanja ukupnog kiselinskog broja TAN

Ispitivanje je provedeno na 6 novih SAE 5W-30 motornih ulja, jednom motornom ulju koje je bilo otvoreno godinu dana (Shell Helix Ultra 5W-30 A3/B4) i jednom korištenom iz automobila s kojim se prešlo 15 tisuća km (Shell Helix Ultra 5W-30 A3/B4), a rezultati su prikazani u tablici 5.

Tablica 5. Rezultati ispitivanja ukupnog kiselinskog broja

Naziv motornog ulja	Ukupni kiselinski broj TAN [mg KOH/g]
Castrol Magnatec STOP-START 5W-30 A5	1.468
Castrol Edge 5W-30 LL	1.73
Liqui Moly 5W-30 TOP TEC 4200	1.85
Ravenol VMP 5W-30	2.008
Motul X-clean 8100 5W-30	1.99
Shell Helix Ultra 5W-30 (novo ulje)	1.965
Shell Helix Ultra 5W-30 (nekorišteno ulje, otvoreno godinu dana)	2.28
Shell Helix Ultra 5W-30 (ulje eksploatirano u automobilu oko 15000 prijeđenih km)	3.42

5.2 Viskoznost

Viskoznost je svojstvo fluida da se opire tangencijalnim naprezanjima. Kapljevinama viskoznost ovisi o temperaturi, dok plinovima ovisi i o tlaku i o temperaturi. Viskoznost motornih ulja izrazito ovisi o temperaturi. Što je manja promjena viskoznosti s promjenom temperature, motorno ulje je kvalitetnije, a to se može postići izborom odgovarajućeg baznog ulja ili upotrebom određenih aditiva.

Postoji nekoliko vrsta viskoznosti poput: kinematičke, dinamičke i volumenske viskoznosti. U newtonskim fluidima viskozna naprezanja su linearno proporcionalna brzini deformacije fluida. Koeficijent proporcionalnosti se naziva dinamička viskoznost fluida [55]. Kinematička viskoznost predstavlja omjer dinamičke viskoznosti i gustoće fluida [29], [30].

5.2.1 Postupak određivanja dinamičke viskoznosti na 20 °C i 40 °C

Dinamička viskoznost određena se pomoću reometra Brookfield DV – III Ultra. Svaki uzorak motornog ulja ispitan je na 20 °C i na 40 °C. Time su se dobile vrijednosti dinamičke viskoznosti u ovisnosti o brzini, okretnom momentu i smičnom napreznju mjernog rotirajućeg tijela. Veličina mjernog tijela odabrala se prema priloženim uputama proizvođača reometra. Osim reometra, za provođenje postupka bila je potrebna i termostatirajuća kupelj s pumpom Lauda ECO RE 415 koja održava konstantnu temperaturu vode, ovisno o zadanim parametrima. Pomoću kupelji se održavala odgovarajuća temperatura vode koja se pomoću pumpe i crijeva, dovodila do mjerne čašice. Time se dovodio ili odvodio toplinski tok motornom ulju, ovisno o tome kakva se temperatura motornog ulja htjela postići.



Slika 5. Eksperimentalni postav za mjerenje dinamičke viskoznosti rotirajućim tijelom

5.2.2 Rezultati ispitivanja dinamičke viskoznosti na 20 °C i 40 °C

Tablica 6. Rezultati ispitivanja dinamičke viskoznosti

Naziv motornog ulja	Dinamička viskoznost na 20 °C [mPa·s]	Dinamička viskoznost na 40 °C [mPa·s]
Castrol Magnatec STOP-START 5W-30 A5	110	52
Castrol Edge 5W-30 LL	125	67
Liqui Moly 5W-30 TOP TEC 4200	138	63
Ravenol VMP 5W-30	140	72
Motul X-clean 8100 5W-30	152	77
Shell Helix Ultra 5W-30 (novo ulje)	151	69
Shell Helix Ultra 5W-30 (nekorišteno ulje, otvoreno godinu dana)	132	58
Shell Helix Ultra 5W-30 (ulje eksploatirano u automobilu oko 15000 prijeđenih km)	130	63

5.3 Gustoća

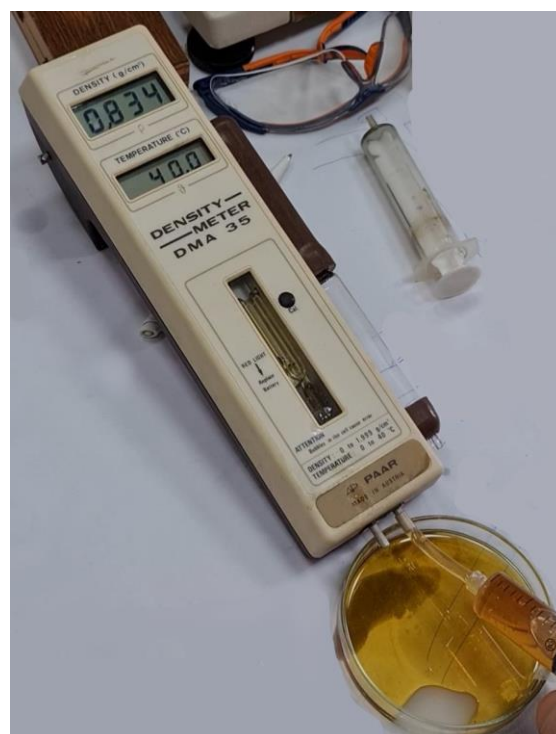
Gustoća neke tvari definira se kao omjer mase i volumena te tvari. Za određivanje gustoće maziva koristi se različita oprema kao što je hidrometar, piknometar, hidrostatska vaga ili digitalni mjerac gustoće. Gustoća, u kombinaciji s viskoznošću, indeksom loma i udjelom sumpora, predstavlja parametar za određivanje svojstava strukture naftnih ugljikovodika. Gustoća motornog ulja opada s porastom temperature [11].

5.3.1 Postupak određivanja gustoće na 20 °C i 40 °C

Za određivanje gustoće koristio se digitalni mjerac gustoće Anton Paar DMA 35. Motorno ulje se zagrijavalo iznad 40 °C i hladilo ispod 20 °C pomoću termostatiirajuće kupelji Lauda ECO RE 415. Zatim se pomoću šprice s gumenim crijevom ulje ubrizgavalo u mjerac gustoće, sve dok temperatura motornog ulja nije postigla točne vrijednosti od 20 °C i 40 °C. U tom trenutku se na zaslonu digitalnog mjeraca, očitala vrijednost gustoće u $[g/cm^3]$.



a)



b)

Slika 6. Određivanje gustoće mazivog ulja na a) 20 °C i b) na 40 °C.

5.3.2 Rezultati ispitivanja gustoće na 20 °C i 40 °C

Tablica 7. Rezultati ispitivanja gustoće

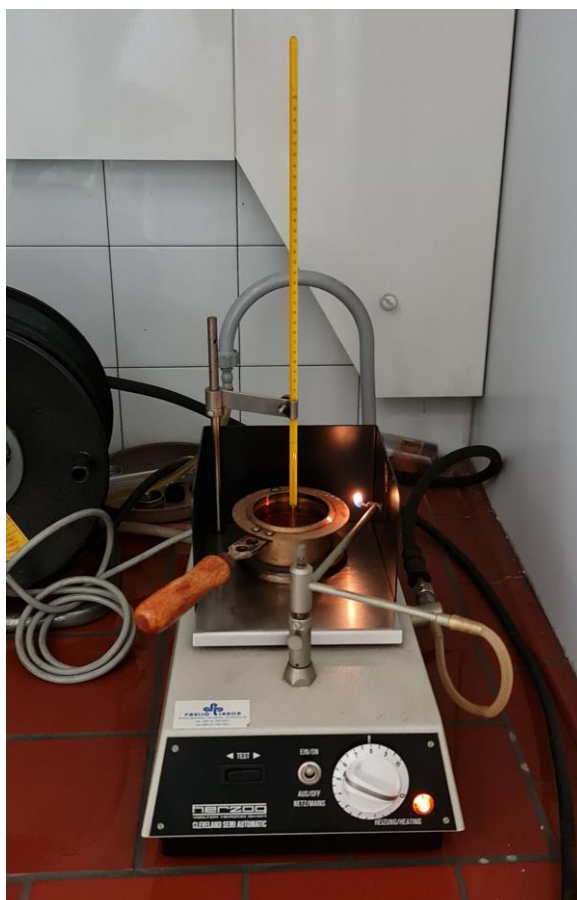
Naziv motornog ulja	Gustoća na 20 °C [g/cm ³]	Gustoća na 40 °C [g/cm ³]
Castrol Magnatec STOP-START 5W-30 A5	0.849	0.834
Castrol Edge 5W-30 LL	0.847	0.832
Liqui Moly 5W-30 TOP TEC 4200	0.849	0.834
Ravenol VMP 5W-30	0.852	0.837
Motul X-clean 8100 5W-30	0.850	0.836
Shell Helix Ultra 5W-30 (novo ulje)	0.839	0.824
Shell Helix Ultra 5W-30 (nekorišteno ulje, otvoreno godinu dana)	0.839	0.825
Shell Helix Ultra 5W-30 (ulje eksploatirano u automobilu oko 15000 prijeđenih km)	0.844	0.830

5.4 Plamište

Plamište (engl. *flash point*) zapaljive tekućine je najniža temperatura na kojoj se stvara zapaljiva smjesa (zapaljive pare) iznad površine tekućine. Izuzetno je važno odrediti plamište tekućine kako bi se postiglo sigurno rukovanje i izbjegle moguće ozljede na radu. Zbog toga se odabiru maziva koja imaju plamište znatno iznad najviše temperature koja se može pojaviti u radnim uvjetima. Time se izbjegava pojava vatre i potencijalni nastanak požara unutar postrojenja ili motora s unutarnjim izgaranjem [3], [11].

5.4.1 Postupak ispitivanja plamišta

Postupak se provodio u otvorenoj posudi prema proceduri opisanoj u normi ASTM D 92. Ispitivanje plamišta motornog ulja izvodi se pomoću ispitivača točke plamišta. Za potrebe ovog ispitivanja, koristio se ispitivač točke plamišta proizvođača Herzog s otvorenom posudom. Uređaj je spojen s plinskom bocom koja dovodi plin do pokretnog plamenika. Plamenik se pali upaljačem i namješta se odgovarajuća jakost plamena. Uzorak motornog ulja ulijeva se u otvorenu posudu do označene razine. Nakon toga se posuda s uljem stavlja na električnu grijaču ploču i zagrijava se. U motorno ulje se stavlja termometar kako bi se pratio porast temperature. Kad se ulje zagrije do približno 190 °C, započinje se s postupkom pokretanja pokretnog plamenika koji prelazi iznad površine uzorka ulja. Taj postupak se ponavlja sve dok se ne pojavi plavičasti plamen, što znači da je postignuto plamište. Temperatura pri kojoj se pojavilo plamište, očitava se na termometru, a uzorak ulja se uklanja s električne grijače ploče [56].



Slika 7. Eksperimentalni postav za određivanje plamišta ulja u otvorenom lončiću

5.4.2 Rezultati ispitivanja plamišta

Tablica 8. Rezultati ispitivanja plamišta

Naziv motornog ulja	Plamište [°C]
Castrol Magnatec STOP-START 5W-30 A5	213
Castrol Edge 5W-30 LL	216
Liqui Moly 5W-30 TOP TEC 4200	220
Ravenol VMP 5W-30	225
Motul X-clean 8100 5W-30	226
Shell Helix Ultra 5W-30 (novo ulje)	226
Shell Helix Ultra 5W-30 (nekorišteno ulje, otvoreno godinu dana)	223
Shell Helix Ultra 5W-30 (ulje eksploatirano u automobilu oko 15000 prijeđenih km)	218

5.5 Sulfatni pepeo

Sulfatni pepeo (engl. *sulfated ash*) je količina metalnog sadržaja koja ostaje kao posljedica izgaranja motornog ulja. Metalni sadržaj pretežno potječe od aditiva protiv trošenja i deterdženata. Budući da su naslage sulfatnog pepela nezapaljive, ne mogu se ukloniti iz DPF filtera i drugih uređaja naknadne obrade ispušnih plinova. Zbog toga će previsoka koncentracija sulfatnog pepela blokirati DPF filter, a može uzrokovati i gubitak snage motora i njegov neispravan rad zbog stvaranja naslaga na unutarnjim dijelovima motora [57], [58].

5.5.1 Postupak određivanja sulfatnog pepela

Sulfatni pepeo određivao se prema proceduri opisanoj u normi ASTM D 874. Postupak započinje detaljnim čišćenjem i steriliziranjem keramičke posudice. Uzorak motornog ulja stavlja se u keramičku posudicu, a potom na preciznu vagu kako bi se izmjerila masa ulja. Zatim se keramička posudica stavlja na plamenik. Motorno ulje se zagrijava do razine koja je dovoljna da se ulje može zapaliti. Kada se ulje zapali, ostavi ga se da gori u posudici, sve dok se plamen ne ugasi (slika 8). U posudici se tada nalazi pepeo i ugljik. Naslage ugljika naknadno se moraju ukloniti dodatnim procesom žarenja. Keramička posudica stavlja se u peć na 20 minuta pri temperaturi od 775 °C. Nakon toga, u keramičkoj posudici ostaje samo sulfatni pepeo (slika 9). Keramička posudica tada se stavlja u eksikator kako bi se ohladila i kako bi eventualno zaostala vlaga isparila. Tako ohlađena posudica se zatim stavlja na preciznu vagu i mjeri se masa sulfatnog pepela. Dobivena masa sulfatnog pepela dijeli se s ukupnom masom ulja na početku postupka, te se dobiva postotni udio sulfatnog pepela motornog ulja.



a)



b)



c)

Slika 8. Prikaz tijeka pokusa utvrđivanja sulfatnog pepela: a) trenutak zapaljenja ulja, b) prikaz potpomaganja procesa izgaranja plinskim plamenikom, c) ostatak (naslage ugljika) nakon izgaranja na otvorenom



a)



b)

Slika 9. a) Žarenja ostatka od spaljivanja ulja u laboratorijskoj peći na 775 °C, b) ostatak nakon žarenja

5.5.2 Rezultati određivanja sulfatnog pepela**Tablica 9. Rezultati određivanja sulfatnog pepela**

Naziv motornog ulja	Sulfatni pepeo [% (m/m)]
Castrol Magnatec STOP-START 5W-30 A5	1.06
Castrol Edge 5W-30 LL	0.59
Liqui Moly 5W-30 TOP TEC 4200	0.61
Ravenol VMP 5W-30	0.56
Motul X-clean 8100 5W-30	0.73
Shell Helix Ultra 5W-30 (novo ulje)	0.93
Shell Helix Ultra 5W-30 (nekorišteno ulje, otvoreno godinu dana)	0.94
Shell Helix Ultra 5W-30 (ulje eksploatirano u automobilu oko 15000 prijeđenih km)	0.59

6 ZAKLJUČAK

Ovim završnim radom dan je pregled najvažnijih svojstava motornih ulja. Objasnjene su klasifikacije i specifikacije motornih ulja, proces proizvodnje baznih ulja i njihova osnovna podjela. Navedene su glavne kategorije aditiva i njihov značaj za zaštitu motora. Osim toga, laboratorijskim radom dobio se uvid u metode ispitivanja motornih ulja. Pokazalo se da su sva testirana motorna ulja bila zadovoljavajuće kvalitete i da su se izmjerene vrijednosti preklapale s vrijednostima danim u službenim tehničkim informacijama. Usporedbom novih, starih i eksploatiranih Shell ulja dobio se uvid u promjene ukupnog kiselinskog broja TAN. Otvoreno Shell ulje imalo je blagi porast ukupnog kiselinskog broja, dok je eksploatirano Shell ulje imalo znatniji porast ukupnog kiselinskog broja. Time zaključujemo da eksploatacija motornog ulja uzrokuje porast ukupnog kiselinskog broja zbog stvaranja jakih i slabih kiselina. Zbog toga je važno da motorna ulja imaju dovoljno visok ukupni bazni broj TBN (baznu rezervu), kako bi se nastale kiseline mogle neutralizirati. Ispitivanjem sulfatnog pepela eksploatiranog Shell motornog ulja pokazalo se da udio sulfatnog pepela opada s eksploatacijom. To se događa zbog smanjivanja sadržaja deterdženata i disperzanata odgovornih za neutraliziranje kiselina. Eksploatacijom ulja udjel tih aditiva postupno opada pa se njihovim izgaranjem stvara manja količina metalnog sadržaja tj. manje sulfatnog pepela. Zamjena motornog ulja minimalno jednom godišnje bez obzira na prijeđene kilometre preporuča se svakom odgovornom korisniku vozila koji brine o stanju svog motora. Za izbor odgovarajućeg motornog ulja uvijek treba pratiti upute unutar korisničkog priručnika vozila jer proizvođač motora najbolje zna koje motorno ulje je najbolje za optimalni rad motora. Ako se iz nekog razloga ne može pronaći točna specifikacija motornog ulja koju je propisao proizvođač motora, postoje i alternativna motorna ulja koja često premašuju zahtjeve proizvođača motora. Sve alternativne specifikacije treba izabrati s oprezom, a za pomoć u odabiru mogu se koristiti mnogobrojni priručnici i druga stručna literatura te službene internetske stranice proizvođača ulja.

LITERATURA

- [1] https://www.chevronlubricants.com/en_us/home/learning/from-chevron/personal-rec-vehicles-and-equipment/base-oil-basics-quality-starts-at-the-base.html (pristup 18.9.2021.)
- [2] <https://www.neste.com/its-all-about-base> (pristup 18.9.2021.)
- [3] Torbacke M., Kassman Rudolphi Å., Kassfeldt, E.: *LUBRICANTS: Introduction to properties and performance*, John Wiley&Sons, Chichester, West Sussex, 2014.
- [4] <https://www.machinerylubrication.com/Read/29113/base-oil-groups> (pristup 18.9.2021.)
- [5] <https://www.machinerylubrication.com/Read/28671/basics-of-syntic-oil-technology-> (pristup 18.9.2021.)
- [6] <https://www.mobil.com/en/lubricants/for-businesses/industrial/lubricant-expertise/resources/high-viscosity-index-oils-help-improve-productivity> (pristup 18.9.2021.)
- [7] https://www.shell.com/business-customers/lubricants-for-business/products/shell-tellus-hydraulic-fluids/gas-to-liquids/_jcr_content/par/textimage.stream/1567007483685/75adfc32730d18bf4c1d85a0a6b05e3186675c9a/shell-b2b-gtl-lubricants-infographic.pdf (pristup 18.9.2021.)
- [8] <https://www.machinerylubrication.com/Read/31106/polyalphaolefin-pao-lubricants> (pristup 18.9.2021.)
- [9] <https://www.cpchem.com/what-we-do/solutions/polyalphaolefins/faq> (pristup 18.9.2021.)
- [10] https://www.youtube.com/watch?v=vD0kdbIS6kE&t=72s&ab_channel=ProductionTechnology (pristup 18.9.2021.)
- [11] Mang, T.: *Encyclopedia of Lubricants and Lubrication*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2014.
- [12] Vladimir Savić, *Maziva i podmazivanje*, JUGOMA, Zagreb, 1986.
- [13] <https://www.petropedia.com/definition/6810/hydrocracking> (pristup 18.9.2021.)

- [14] https://www.youtube.com/watch?v=YqokaZ1e5MY&ab_channel=PragmagoraCreativeMedia (pristup 18.9.2021.)
- [15] <https://www.chevronlummus.com/Premium-Base-Oils/ISOCRACKING> (pristup 18.9.2021.)
- [16] <https://www.chevron.com/stories/building-leadership-in-base-oils> (pristup 18.9.2021.)
- [17] https://cdn2.hubspot.net/hubfs/515485/Noion_Technologies_June_2016_Files/Documents/White-Paper-11.pdf (pristup 18.9.2021.)
- [18] <https://www.machinerylubrication.com/Read/493/base-oil-technology> (pristup 18.9.2021.)
- [19] <https://www.chevronlummus.com/Premium-Base-Oils/ISOFINISHING> (pristup 18.9.2021.)
- [20] Mahalec I., Lulić Z., Kozarac D.: *Motori s unutarnjim izgaranjem* (ŠTETNA EMISIJA MOTORA S UNUTARNJIM IZGARANJEM), Skripta, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2016.
- [21] https://www.youtube.com/watch?v=PBtgQU8Gvqk&ab_channel=Shell (pristup 19.9.2021.)
- [22] <https://netl.doe.gov/research/Coal/energy-systems/gasification/gasifipedia/intro-to-gasification> (pristup 19.9.2021.)
- [23] <https://www.cpchem.com/what-we-do/solutions/polyalphaolefins/technology> (pristup 19.9.2021.)
- [24] https://en.wikipedia.org/wiki/Linear_alpha_olefin (pristup 19.9.2021.)
- [25] Rudnick L.R.: *Lubricant Additives, Chemistry and Applications*, CRC Press, Boca Raton, London, New York, 2009.
- [26] <https://www.machinerylubrication.com/Read/31107/oil-lubricant-additives> (pristup 19.9.2021.)
- [27] Mahalec I., Lulić Z., Kozarac D.: *Motori s unutarnjim izgaranjem* (MOTORNA GORIVA), Skripta, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2016..
- [28] https://www.youtube.com/watch?v=7I8GXmpKrVg&ab_channel=DIDI (pristup 19.9.2021.)

- [29] Zabilješke s predavanja *Voda, gorivo i mazivo – E (dio „Mazivo“*, prof. dr. sc. Davor Ljubas), Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, ak. god. 2017./18..
- [30] https://www.castrol.com/hr_hr/croatia/home/car-engine-oil-and-fluids/engine-oils/engine-oil-viscosity-grades.html (pristup 19.9.2021.)
- [31] *Korisnički priručnik Kia Ceed, 2009.*
- [32] <https://www.api.org/products-and-services/engine-oil/eolcs-categories-and-classifications/oil-categories#tab-gasoline> (pristup 20.9.2021.)
- [33] https://www.castrol.com/en_cr/ccsa/home/motor-oil-and-fluids/new-api-sn-plus-specifications.html (pristup 20.9.2021.)
- [34] <https://online.lubrizol.com/relperftool/pc.html> (pristup 20.9.2021.)
- [35] <https://www.api.org/-/media/Files/Certification/Engine-Oil-Diesel/Publications/17thed1509addendum7rev021218.pdf?la=en&hash=165A83B459989A0A84ADE816605512AA4991B52A> (pristup 20.9.2021.)
- [36] Robert Mandaković i suradnici: *Klasifikacije i specifikacije maziva i srodnih proizvoda*, GOMA, Zagreb, 2005.
- [37] <https://www.oilspecifications.org/volkswagen.php> (pristup 20.9.2021.)
- [38] https://www.championlubes.com/HR_COM/blog/2016/7-razloga-za-prelazak-na-motorno-ulje-OEM-SPECIFIC-5W30-LL-III.aspx (pristup 20.9.2021.)
- [39] <https://www.mannol.de/brand-selector/volkswagen/504.00> (pristup 20.9.2021.)
- [40] <https://gzhls.at/blob/ldb/1/0/a/4/5ecec67a2585c040b902049e16b73c0da46.pdf> (pristup 20.9.2021.)
- [41] https://www.oilspecifications.org/articles/vw_motor_oil_specifications_explained.php (pristup 20.9.2021.)
- [42] <https://360.lubrizol.com/Specifications/Volkswagen/Volkswagen-VW50400-50700> (pristup 20.9.2021.)
- [43] <https://360.lubrizol.com/Specifications/API-Passenger/API-SM> (pristup 20.9.2021.)
- [44] <https://goldeninstallations.ca/resources/Klondike-PDS-Binder-2.pdf> (pristup 20.9.2021.)

- [45] https://penriteoil.com.au/assets/pdf/tech/Nov2015/Engine_Oils.pdf (pristup 20.9.2021.)
- [46] <https://360.lubrizol.com/Specifications/ACEA-Passenger/ACEA-2016/ACEA-C4-16> (pristup 20.9.2021.)
- [47] https://www.lubesngreases.com/magazine/27_7/new-acea-sequences-make-their-debut/ (pristup 20.9.2021.)
- [48] https://www.youtube.com/watch?v=Yx_NpU6gII&ab_channel=ECSTuning (pristup 20.9.2021.)
- [49] <https://www.mobil.com/lubricants/-/media/Project/WEP/Mobil/Mobil-RoW-US-1/Files/FAQs/mobil-1-oil-product-specs-guide.pdf> (pristup 20.9.2021.)
- [50] <https://www.lube-media.com/wp-content/uploads/TBN-Whats-in-it-for-Me.-Prof.-Dr.-Boris-Zhmud-Head-of-R-D-BIZOL-Lubricants-GmbH.pdf> (pristup 21.9.2021.)
- [51] <https://www.mishimoto.com/engineering/2016/01/blow-by-101-what-is-blow-by/> (pristup 21.9.2021.)
- [52] <https://www.machinerylubrication.com/Read/29204/oil-base-number> (pristup 21.9.2021.)
- [53] https://www.chevronlubricants.com/en_us/home/learning/from-chevron/heavy-duty-diesel-vehicles-and-equipment/used-engine-oil-analysis-tbn-vs-tan.html (pristup 21.9.2021.)
- [54] https://www.chevronlubricants.com/content/dam/external/industrial/en_us/sales-material/sales-sheet/ENGINE%20OIL%20ANALYSIS%20UNDERSTANDING%20TAN%20AND%20TBN%20001-28-2019.pdf (pristup 21.9.2021.)
- [55] Virag Z., Šavar M., Džijan I.: *Mehanika fluida I*, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2017.
- [56] <https://www.machinerylubrication.com/Read/19/flash-point-test> (pristup 21.9.2021.)
- [57] <https://www.machinerylubrication.com/Read/30100/oil-base-number> (pristup 21.9.2021.)
- [58] <https://klondikelubricants.com/05/low-and-mid-saps-content-in-european-engine-oils-explained/> (pristup 21.9.2021.)