

SYNERGISTIC EFFECT OF ANTIOXIDANTS ON THE OXIDATION STABILITY OF HYDROCRACKED BASE OILS

Branka Dugić-Kojić¹, Pero Dugić², Goran Dugić³

¹ Oil Refinery Modriča, Vojvode Stepe 49, Modriča, branka@modricaoil.com

^{2,3} Oil Refinery Modriča, Vojvode Stepe 49, Modriča, pero@modricaoil.com,
gdugic@modricaoil.com

Abstract

Ever tougher demands for longer lubricant lifetime require development of base oils with higher oxidation stability. It is known that many factors influence oil's resistance to oxidation, including crude oil origin and type, technological method and degree of refining, additives and antioxidants that are used to improve oxidation stability, operating conditions and many others. One of the most important quality parameters for the most commonly used oil, either motor or hydraulic oils, is oxidation stability. It significantly affects its application lifetime. Because of that, oxidation stability is a key factor in the quality of finished products.

Sulphur and aromatic hydrocarbons content significantly affects oxidative stability. Considering the fact that some sulphur compounds are also natural oxidation inhibitors, oxidative stability worsens with their removal during the refining process. However, the resulting highly-refined base oils give better response to addition of artificial inhibitors and have uniform composition that provides superior performance of finished lubricants. In this paper we investigated the oxidative stability of refined base oils in combination with different type of antioxidants, as well as the synergistic effect of these antioxidants on oxidation stability.

Key words: oxidation stability, hydrocracked base oils, antioxidants

SINERGISTIČKO DJELOVANJE ANTIOKSIDANASA NA OKSIDACIONU STABILNOST HIDROKREKOVANIH BAZNIH ULJA

Branka Dugić-Kojić¹, Pero Dugić², Goran Dugić³

¹ Rafinerija ulja Modriča, Vojvode Stepe 49, Modriča, branka@modricaoil.com

^{2,3} Rafinerija ulja Modriča, Vojvode Stepe 49, Modriča, pero@modricaoil.com,
gdugic@modricaoil.com

Izvod

Sve oštriji zahtjevi za produženim životnim vijekom maziva nalažu razvoj baznih ulja sa većom oksidacionom stabilnošću. Poznato je da na otpornost ulja prema oksidaciji utiču brojni faktori kao što su porijeklo i tip nafte, tehnološki postupak i stepen rafinacije, aditivi i antioksidansi koji se koriste za njeno poboljšanje, uslovi rada, te mnogu drugi.

Jedan od najznačajnijih parametara kvaliteta kod najčešće korištenih ulja, bilo da se radi o motornim ili hidrauličnim uljima jeste oksidaciona stabilnost. Ona bitno utiče na dužinu upotrebe ulja u eksploataciji. Zbog toga, oksidaciona stabilnost baznih ulja predstavlja ključni faktor kvaliteta gotovih proizvoda. Na oksidacionu stabilnost baznih ulja značajno utiče sadržaj sumpora i aromatskih ugljovodonika. S obzirom da su neka jedinjenja sumpora prirodni inhibitori oksidacije, njihovim odstranjivanjem u procesu rafinacije pogoršava se oksidaciona stabilnost. Međutim, dobijena visokorafinisana bazna ulja daju bolji odziv na dodatak vještačkih inhibitora i odlikuju se ujednačenim hemijskim sastavom, koji obezbjeđuje superiornije performanse gotovih maziva. U ovom radu ispitivana je oksidaciona stabilnost hidrokrekovanih baznih ulja u kombinaciji sa različitim tipovima antioksidanasa, kao i sinergističko djelovanje antioksidanasa na otpornost ulja prema oksidaciji.

Ključne riječi: oksidaciona stabilnost, hidrokrekovana bazna ulja, antioksidansi.

1.UVOD

Karakteristike baznih ulja utiču na skoro sve parametre finalnog proizvoda. Većina karakteristika mazivih ulja kao što su nisko-temperaturna svojstva, sposobnost rastvaranja aditiva, hidrolitička i oksidaciona stabilnost u velikoj mjeri zavise od svojstava baznih ulja i mogu biti modifikovana dodavanjem odgovarajućih aditiva. [1]

Jedno od ključnih svojstava kod najčešće korištenih mazivih ulja, bilo da se radi o motornim ili hidrauličnim uljima, jeste oksidaciona stabilnost. Otpornost ulja prema oksidaciji ne utiče samo na vijek trajanja mazivog ulja nego i na dužinu upotrebe u eksploataciji i njegovo ponašanje tokom eksploatacije.

Zbog toga se prilikom ispitivanja ulja na oksidaciju biraju uslovi koji najviše odgovaraju uslovima eksploatacije. Ispitivanje oksidacione stabilnosti je jedan od parametara kontrole kvaliteta procesa proizvodnje kada se koriste metode sa kraćim vremenom ispitivanja ili prilikom razvoja novog proizvoda kada se koriste iste te metode ali sa produženim vremenom ispitivanja, kao i neke druge metode. [2]

Pored komponenata koje ulaze u sastav mazivog ulja, na oksidacionu stabilnost utiču i drugi parametri kao što su:

- ❖ Temperatura - ubrzava proces oksidacije
- ❖ Prisustvo vode - na povišenim temperaturama može dovesti do hidrolize i izdvajanja aditiva iz mazivog ulja; takođe pospješuje katalitičku aktivnost nekih metala i metalnih soli.
- ❖ Prisustvo metala - negativno utiče na oksidacionu stabilnost, zbog toga što se izmjenom jona, kao što su joni bakra ili željeza katalizuje proces oksidacije. [2,3]

Proces oksidacije može biti inhibiran različitim tipovima antioksidanasa. U suštini, sva bazna ulja zahtijevaju dodavanje antioksidanasa, zavisno od količine prisutnih prirodnih inhibitora. Rafinisana mineralna bazna ulja sadrže prirodne inhibitore u obliku sumpornih i azotnih jedinjenja koji su dovoljni za neke primjene. Sa druge strane, ulja koja su podvrgnuta hidroobradi ne sadrže ove prirodne inhibitore ili su oni prisutni u veoma malim količinama.

Prema tome, antioksidansi su ključni aditivi koji štite mazivo ulje od oksidacione degradacije, te na taj način omogućavaju mazivom ulju da ispuni potrebne zahtjeve primjene u motorima i industrijskim sistemima. Uglavnom su ugrađeni u formulacije mazivih ulja u cilju odlaganja početka oksidacije i usporavanja daljih reakcija oksidacije. [4]

U mnogim slučajevima, u formulacijama gotovih mazivih ulja koriste se različiti tipovi antioksidanasa koji često ispoljavaju sinergističko djelovanje. Ako dva antioksidansa ispoljavaju različite mehanizme djelovanja, njihovo zajedničko djelovanje može imati veći efekat od zbira njihovog pojedinačnog djelovanja. Ova pojava poznata je kao sinergizam. Sinergističko djelovanje aditiva može proširiti temperaturno područje i područje primjene i prema tome, poboljšati performanse samog mazivog ulja.

2.TEORETSKI DIO

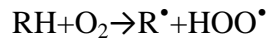
2.1. Mehanizam oksidacije

Oksidacija ugljovodonika se odvija putem reakcije alkilnog lanca i radikala peroksida u tri faze:

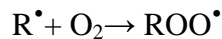
- ❖ Inicijacija ili početak lančane reakcije
- ❖ Propagacija ili umnožavanje

❖ Terminacija ili završetak lančane reakcije

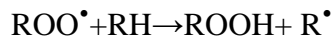
Faza *inicijacije* počinje usporenim izdvajanjem protona iz ugljovodonika pomoću kiseonika pri čemu nastaju alkil radikali i slobodni radikali hidroperoksida. Sposobnost homolitičkog cijepanja R-H pri čemu nastaju slobodni radikali određuje se na osnovu jačine C-H veze i rezultuje stabilnim radikalima.



U fazi *propagacije* dolazi do nepovratne reakcije između alkil radikala i kiseonika pri čemu nastaje alkil peroksi radikal. Ova reakcije se odvija brzo, a brzina zavisi od izmjene radikala.

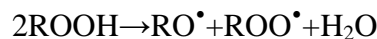
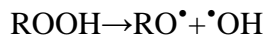


U drugom koraku propagacije dolazi do izdvajanje vodonika iz ugljovodonika pomoću alkil peroksi radikala, pri čemu ponovo dolazi do formiranja hidroperoksida i drugog alkil radikala. Alkil peroksi radikali su prisutni u većoj koncentraciji nego alkil radikali. Razlog tome je što je kiseonik prisutan u većoj koncentraciji i brže reaguje sa alkil radikalom u odnosu na sporiju reakciju alkil peroksi radikala sa ugljovodonikom.



2.2. Razlaganje peroksida

Alkil hidroperoksidi su izuzetno reaktivni i pri visokim temperaturama dolazi do njihovog razlaganja pri čemu nastaju dodatni radikali. Oni se mogu podvrgnuti daljem izdvajanju i reakcijama propagacije, čime se povećava ukupna oksidacija. Alkil peroksidi i alkil peroksi radikali se dalje razlažu do neutralnih produkata oksidacije kao što su alkoholi, aldehidi, ketoni i karboksilne kiseline.

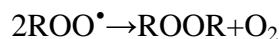
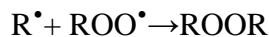
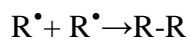


Slobodni radikali



Neaktivni proizvodi

Do završetka lančane reakcije dolazi zbog kombinovanja radikala. Dva alkil radikala se mogu kombinovati i obrazovati molekul ugljovodonika. Osim toga, alkil radikal može da reaguje sa alkil peroksi radikalom pri čemu nastaje peroksid, ili može doći do reakcije između dva alkil peroksi radikala pri čemu nastaje peroksid uz izdvajanje kiseonika.



2.3. Inhibitori oksidacije

Inhibitori oksidacije mogu se podijeliti na:

- ❖ Aktivne komponente koje uklanjaju radikale
- ❖ Aktivne komponente koje razlažu hidroperokside

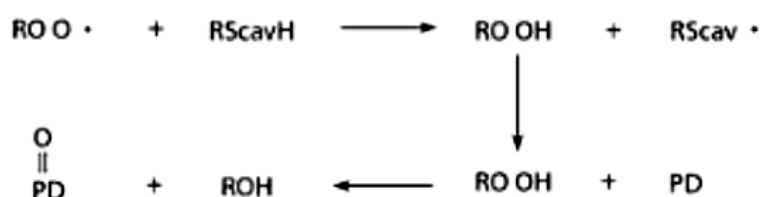
Aktivne komponente koje uklanjaju radikale poznate su pod nazivom *primarni antioksidansi*. Oni doniraju atom vodonika koji reaguje sa alkil radikalima ili alkil peroksi radikalima, prekidajući lančanu reakciju u procesu oksidacije. Primarni antioksidans postaje stabilan radikal,

alkil radikal postaje ugljovodonik i alkil peroksi radikal postaje alkil hidroperoksid. Fenoli i aromatski amini predstavljaju dvije najpoznatije grupe primarnih antioksidanasa.

Aktivne komponente koje razlažu hidroperokside su poznate kao *sekundarni antioksidansi*. Oni reaguju sa kiseonikom ili vodonikovim peroksidom i na taj način pospješuju vlastitu oksidaciju. Kada se sekundarni antioksidans istroši, dolazi do ubrzane oksidacije neinhbiranog ulja. Cink dialkilditiofosfat, fosfiti i tioetri predstavljaju različite grupe sekundarnih antioksidanasa. [4]

2.4. Sinergizam između antioksidanasa

Efikasnost jedne grupe antioksidanasa može se poboljšati kombinovanjem sa drugim tipom stabilizatora. Prema tome, kombinacijom dva različita tipa aktivnih supstanci od kojih jedan uklanja radikale, a drugi perokside, postiže se bolja oksidaciona stabilnost nego što je to slučaj sa pojedinačnim komponentama. Ova karakteristika aditiva poznata je kao sinergizam ili preciznije heterosinergizam. Heterosinergizam između primarnih i sekundarnih antioksidanasa prikazan je na Slici 1. [5,6]



Slika 1. Heterosinergizam antioksidanasa

3. MATERIJALI I METODE RADA

Eksperimentalni dio rada izveden je u laboratoriji Rafinerije ulja Modriča akreditovanoj po međunarodnom standardu ISO 17025, primjenom standardnih metoda ispitivanja koje su navedene u Tabeli 1., a za ispitivanje je korišteno:

- ❖ Hidrokrekovano bazno ulje HC-7.
- ❖ Antioksidansi A i B.

Karakteristike hidrokrekovanog baznog ulja HC-7 prikazane su u Tabeli 1.

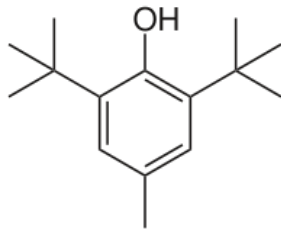
Tabela 1. Fizičko-hemijske karakteristike hidrokrekovanog baznog ulja HC-7.

Karakteristika	Metoda	HC-7
Viskoznost na 40 °C, mm ² /s	BAS ISO 3104	45,03
Viskoznost na 100 °C, mm ² /s	BAS ISO 3104	7,44
Indeks viskoznosti	BAS ISO 2909	130
Tačka paljenja, °C	BAS ISO 2592	260
Tačka tečenja, °C	BAS ISO 3016	-6
Gustina na 15 °C, kg/m ³	ASTM D 5002	846,0
Boja	ASTM D 1500	L2,5
Neutralizacioni broj, mgKOH/g	ISO 6618	0,0069
Strukturni sastav, C _A , % m/m C _P , % m/m C _N , % m/m	IR po Brandes-u CEI IEC 590	5,46 67,29 27,25

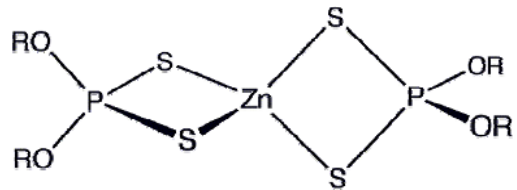
Antioksidans A pripada grupi fenolnih antioksidanasa koji su ujedno i najčešće korišteni u formulacijama tečnih industrijskih maziva. Najpoznatiji antioksidans iz ove grupe je 2,6-diterc-butil-4-metilfenol. Koristi se kao inhibitor oksidacije za bazna ulja, benzin i maziva čija radna temperatura ne prelazi 150 °C.

Antioksidans B je na bazi cinkdialkilditiofosfata i pripada grupi sekundarnih antioksidanasa. ZnDDP je višefunkcionalni aditiv, tj. pored toga što se koristi kao antioksidans, može se koristiti i kao aditiv protiv trošenja i kao inhibitor korozije.[7]

Na Slikama 2. i 3. prikazane su strukturne formule ovih antioksidanasa.



Slika 2. 2,6-diterc-butil-4-metilfenol



Slika 3. Cinkdialkilditiofosfat

Prilikom eksperimentalnog rada korištene su sledeće metode:

- ❖ Standardne metode za određivanje osnovnih fizičko-hemijskih karakteristika hidrokrekovanog baznog ulja.
- ❖ Metoda za određivanje oksidacione stabilnosti baznih ulja i gotovih maziva.

Danas postoji više metoda koje se koriste za određivanje oksidacione stabilnosti, a neke od njih su ASTM D 943, IP 48, ASTM D 2272 i dr. Odabir metode zavisi od toga da li se ispituje bazno ulje i gotovo mazivo ulje, da li se vrši kontrola gotovog proizvoda ili razvoj novog proizvoda. U ovom radu je za određivanje oksidacione stabilnosti hidrokrekovanog baznog ulja HC-7 korištena metoda ASTM D 2272, postupak B.

Uzorak ulja se sipa u stakleni sud, zatim se dodaje voda i spiralni namotaj bakarnog katalizatora. Stakleni sud se stavlja u bombu koja je opremljena manometrom i koja se puni kiseonikom dok pritisak na manometru ne dostigne vrijednost od 620 kPa. Stakleni sud unutar bombe rotira brzinom od 100 o/min pri konstantnoj temperaturi od 150 °C. Bomba je postavljena pod uglom od 30 ° u odnosu na podlogu. Vrijeme u minutama koje je potrebno da se dostigne određeni pad pritiska na manometru je mjera oksidacione stabilnosti ispitivanog uzorka. Nakon završetka analize, na dijagramu gdje je zabilježen pad pritiska u odnosu na vrijeme, očitava se maksimalan pritisak i vrijeme u tački padajućeg dijela krive gdje je pritisak za 175 kPa niži od maksimalnog pritiska. Odnosno, vrijeme u minutama koje protekne od početka ispitivanja do pada pritiska od 175 kPa u odnosu na maksimalan pritisak predstavlja životni vijek uzorka. Vrijeme do oštrog pada pritiska najčešće predstavlja indukcionni period i što je vrijeme do početka oštrog pada pritiska duže ispitivano ulje ima bolju otpornost na oksidaciju.[8]

Određena je oksidaciona stabilnost polaznog neinhibiranog uzorka hidrokrekovanog baznog ulja HC-7, uzoraka baznog ulja koji su inhibirani inhibitorima tipa A i B, kao i uzoraka ulja koji su inhibirani kombinacijom inhibitora A i B, a koji su dodavani u omjeru 1:1.

Nakon završetka ispitivanja oksidacione stabilnosti, uzorak se filtrira kroz filter papir, a zatim se sipa u lijevak za odvajanje kako bi se ukonila preostala voda.

4. REZULTATI I DISKUSIJA

Ispitivane su dvije serije sa inhibitorima A i B, pri čemu su isti dodavani u različitim koncentracijama i to 0,1 % m/m, 0,3 % m/m i 0,5 % m/m, i serija uzoraka koji su inhibirani kombinacijom ovih aditiva koji su dodavani u jednakom omjeru 1:1.

Prije određivanja oksidacione stabilnosti, inhibiranim uzorcima određen je neutralizacioni broj. Rezultati su prikazani u Tabeli 2.

Tabela 2. Karakteristike neinhibiranog uzorka i uzoraka inhibiranih inhibitorima A i B prije RBOT-a

Karakteristika	HC-7 bez inhibitora	Koncentracija i tip inhibitora, % m/m								
		0,1			0,3			0,5		
		A	B	A+B (1:1)	A	B	A+B (1:1)	A	B	A+B (1:1)
Neutralizacioni broj, mg KOH/g	0,0069	0,0074	0,085	0,063	0,0072	0,31	0,17	0,0073	0,47	0,27

Posmatrajući rezultate prikazane u Tabeli 2. može se uočiti da se vrijednosti neutralizacionog broja neinhibiranog uzorka ulja i uzoraka koji su inhibirani inhibitorom A veoma malo razlikuju, dok uzorci koji su inhibirani inhibitorom A imaju znatno manje vrijednosti neutralizacionog broja u odnosu na uzorke koji su inhibirani inhibitorom B.

Takođe, uzorci koji su inhibirani kombinacijom inhibitora A i B imaju veće vrijednosti neutralizacionog broja u odnosu na uzorke inhibirane inhibitorom A, a manje u odnosu na uzorke koji su inhibirani inhibitorom B. Neutralizacioni broj zavisi i od koncentracije inhibitora B koji je kiselog karaktera i vrijednost njegovog neutralizacionog broja iznosi 133,84 mgKOH/g.

U Tabeli 3. je prikazan uticaj različitih koncentracija inhibitora A i B kao i kombinacije inhibitora A i B u odnosu 1:1 na oksidacionu stabilnost hidrokrekovanog baznog ulja.

Tabela 3. Oksidaciona stabilnost

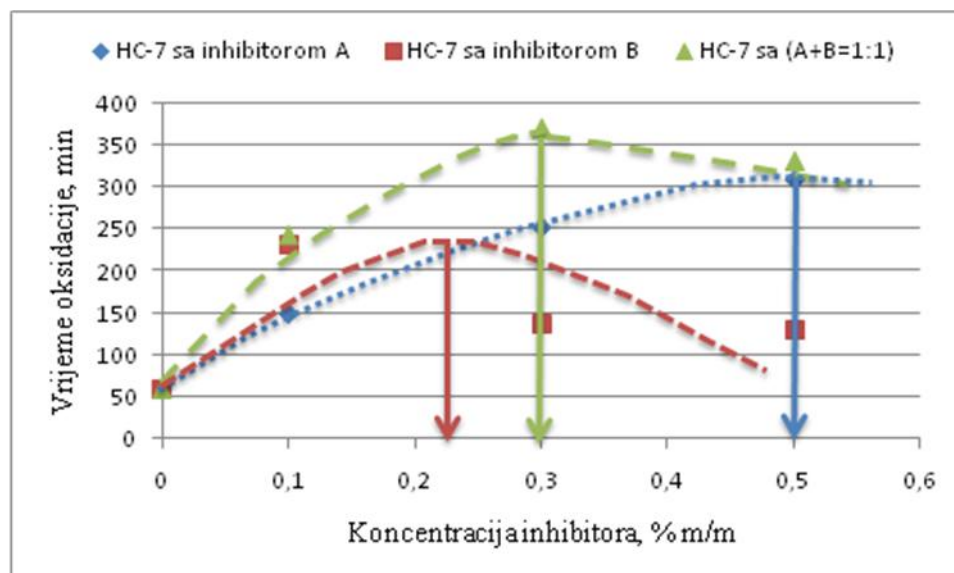
Koncentracija inhibitora, % m/m	Vrijeme	Bazno ulje HC-7 sa inhibitorima		
		A	B	A+B (1:1)
0	min	60	60	60
0,1		150	231	244
0,3		253	137	371
0,5		310	130	332

Analizirajući rezultate prikazane u Tabeli 3. može se zaključiti da se u slučaju inhibitora A povećanjem koncentracije dobijaju bolja vremena oksidacije, tj. povećanjem udjela inhibitora povećava se i vrijeme oksidacije.

U slučaju inhibitora B, najbolje vrijeme oksidacije dobija se pri koncentraciji od 0,1 % m/m, a daljim povećanjem koncentracije dobijaju se lošija vremena oksidacije.

Kombinacijom inhibitora A i B u odnosu 1:1, najbolje vrijeme oksidacije se postiže pri koncentraciji od 0,3 % m/m, a sa daljim povećanjem koncentracije dobija se lošije vrijeme oksidacije.

Na Slici 4. grafički je prikazana zavisnost vremena oksidacije (vrijeme od početka ispitivanja do pada pritiska od 175 kPa) od koncentracije inhibitora.



Slika 4. Zavisnost vremena oksidacije od koncentracije inhibitora

Sa Slike 4 se može zaključiti da optimalna koncentracija inhibitora A pri kojoj se dobija najbolje vrijeme oksidacije iznosi 0,5 % m/m, dok je za inhibitor B optimalna koncentracija 0,23 % m/m, tj. pri ovoj koncentraciji se dobija najbolje vrijeme oksidacije. U slučaju kombinacije inhibitora A i B u odnosu 1:1, optimalna koncentracija pri kojoj se dobija najbolje vrijeme oksidacije iznosi 0,3 % m/m.

U Tabeli 3 su prikazane vrijednosti neutralizacionog broja nakon ispitivanja oksidacione stabilnosti.

Tabela 3. Karakteristike inhibiranih uzoraka nakon RBOT-a

Karakteristika	HC-7 bez inhibitora	Koncentracija i tip inhibitora, % m/m								
		0,1			0,3			0,5		
		A	B	A+B (1:1)	A	B	A+B (1:1)	A	B	A+B (1:1)
Neutralizacioni broj, mg KOH/g	3,88	2,12	1,24	1,43	5,41	1,04	1,18	1,83	1,83	0,95

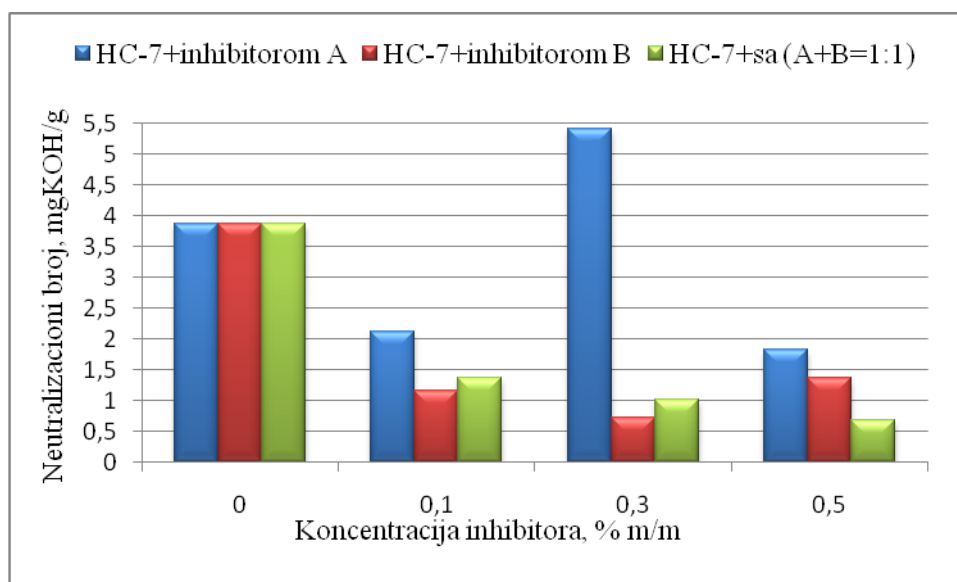
Analizirajući rezultate prikazane u Tabeli 3. može se zaključiti da je došlo do značajnog povećanja vrijednosti kiselinskog broja nakon ispitivanja oksidacione stabilnosti. Na Slici 5 grafički je prikazana zavisnost neutralizacionog broja od koncentracije inhibitora.

S obzirom da je nakon ispitivanja oksidacione stabilnosti kod svih uzoraka došlo do povećanja vrijednosti neutralizacionog broja, a u cilju lakšeg prikazivanja tih razlika, u Tabeli 4. su prikazane razlike između početnih i krajnjih vrijednosti neutralizacionog broja.

Tabela 4. Razlika između početnih i krajnjih vrijednosti neutralizacionog broja inhibiranih uzoraka

Koncentracija inhibitora, % m/m	Neutralizacioni broj, mg KOH/g		
	A	B	A+B (1:1)
0	3,8731	3,8731	3,8731
0,1	2,1126	1,155	1,367
0,3	5,4028	0,73	1,01
0,5	1,8227	1,36	0,68

Na Slici 5 dat je i grafički prikaz razlike neutralizacionog broja između početnih i krajnjih vrijednosti.



Slika 5. Zavisnost neutralizacionog broja od koncentracije inhibitora

5.ZAKLJUČAK

1. Uzorci ulja koji su aditivirani inhibitorom A pokazuju bolju oksidacionu stabilnost, tj. povećanjem koncentracije inhibitora dobijaju se bolja vremena oksidacije. U slučaju inhibitora B, dodatkom samo 0,1 % m/m postiže se veoma visoka vrijednost oksidacione stabilnosti, odnosno dug period do postizanja pada pritiska od 175 kPa, a sa daljim povećanjem koncentracije inhibitora B dobijaju se niže vrijednosti oksidacione stabilnosti.
2. Optimalna koncentracija inhibitora A pri kojoj se dobija najbolje vrijeme oksidacije iznosi 0,5 % m/m, dok je optimalna koncentracija inhibitora B 0,23 % m/m.
3. Uzorci ulja koji su aditivirani kombinacijom inhibitora A i B koji su dodavani u omjeru 1:1 pokazuju bolja vremena oksidacije nego u slučaju pojedinačnih inhibitora, što zapravo predstavlja dokaz heterosinergizma.
4. Optimalna koncentracija inhibitora A i B u odnosu 1:1 pri kojoj se dobija najbolje vrijeme oksidacije iznosi 0,3 % m/m.
5. Posmatrajući rezultate koji su prikazani tabelarno i grafički može se zaključiti da je dokazan sinergizam između primarnih i sekundarnih antioksidanasa, tj. njihovom kombinacijom postiže se bolja oksidaciona stabilnost nego u slučaju pojedinačnih antioksidanasa.

6.LITERATURA

1. Svajus J. Asadauskas, Formation of Residues and Deposits in Lubricants during Oxidation, Technische Akademie Esslingen, 2008
2. Petrović, Z., i dr. Uticaj kiselinom aktiviranog bentonita na oksidacionu stabilnost hidrokrekovanih baznih ulja, Glasnik hemičara, tehnologa i ekologa, Banja Luka (7) jun 2012, str. 33-40
3. Wiklund, P. Studies on the Chemistry of Mineral Oil Oxidation, Technische Akademie Esslingen, 2008
4. Leslie R. Rudnick, Lubricant additives, Chemistry and Applications, Marcel Dekker Inc, New York 2003, str. 8-12; 410-420
5. Roy M. Mortier, Malcolm F. Fox, Strfan T. Orszulik, Chemistry and Technology of Lubricants, 3rd Edition, Springer Science and Business Media 2010, str.113-133

III međunarodni kongres "Inženjerstvo, ekologija i materijali u procesnoj industriji"
III International Congress "Engineering, Environment and Materials in Processing Industry"

6. Edward Salek, Handbook of Lubrication and Tribology, 2nd Edition, Taylor & Francis Group, 2012, str. 21-5-21-9
7. Maziva i podmazivanja, Jugoma, Savez Jugoslovenskih društava za primjenu goriva i maziva Zagreb, 1986, 213-219
8. Standardna metoda za ispitivanje oksidacione stabilnosti, ASTM D 2272.