

## UTICAJ KISELINOM AKTIVIRANOG BENTONITA NA OKSIDACIONU STABILNOST HIDROKREKOVANIH BAZNIH ULJA

Z. R. Petrović<sup>1</sup>, P. T. Dugić<sup>2</sup>, V. M. Aleksić<sup>1</sup>, T. T. Botić<sup>3</sup>, B. N. Kojić<sup>2</sup>, R. R. Petrović<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Univerzitet u Istočnom Sarajevu, Tehnološki fakultet Zvornik, RS, BiH

<sup>2</sup>Rafinerija ulja Modriča, RS, BiH

<sup>3</sup>Univerzitet u Banjoj Luci, Tehnološki fakultet, RS, BiH

ISSN 2232

UDC 665.76.035.3

DOI: 10.8251/GHTE1207033P

Naučni rad

*Hidrokrekovana bazna ulja se, u odnosu na klasična mineralna ulja, odlikuju smanjenom isparljivošću, nižim sadržajem ukupnih i policikličnih aromatskih ugljovodonika, kao i nižim sadržajem azotnih i sumpornih jedinjenja. Kao završna faza u proizvodnji hidrokrekovanih baznih ulja primjenjuju se hidrofinišing ili obrada adsorbentima. U procesu hidrofinišinga dolazi do hemijske transformacije nepoželjnih jedinjenja u poželjna, dok se u procesu obrade adsorbentima bazna ulja fizičko-hemijski vezuju na površinu adsorbenta pri čemu dolazi do promjene hemijskog sastava koja dovodi do promjena nekih fizičko-hemijskih karakteristika. Rafinacijom adsorbentima dolazi do smanjenja sadržaja heteroelemenata i drugih polarnih jedinjenja, a efekat tih promjena je u funkciji od tipa i količine korištenog adsorbenta za rafinaciju. Osim toga, obrada hidrokrekovanih baznih ulja adsorbentima doprinosi zaštiti životne sredine, jer se smanjuje sadržaj nepoželjnih aromatskih jedinjenja, od kojih su neka toksična ili čak kancerogena. U industrijskoj praksi za obradu hidrokrekovanih baznih ulja koriste se različite vrste komercijalnih adsorbentata dobijenih aktivacijom montmorilonitnih glina na bazi alumosilikata. Efikasnost adsorbentata zavisi od veličine čestica, zapremine pora, kao i specifične površine koja se može povećati različitim postupcima aktiviranja. U ovom radu ispitivana je oksidaciona stabilnost uzoraka hidrokrekovanih baznih ulja rafinisanih domaćim adsorbentom bentonitnog tipa i komercijalnom glinom. Prirodni bentonit aktiviran je sumpornom kiselinom u laboratorijskim uslovima. Ispitivanja su pokazala da je oksidaciona stabilnost ispitivanih hidrokrekovanih baznih ulja rafinisanih aktiviranim bentonitom slična ili jednaka oksidacionoj stabilnosti istih rafinisanih komercijalnom glinom.*

*Ključne riječi: hidrokrekovana bazna ulja, oksidaciona stabilnost, aktivirani bentonit, inhibitori oksidacije*

### UVOD

Za vrijeme eksploatacije, maziva ulja su duži vremenski period izložena uticaju kiseonika i povišenih temperatura. Pri tome dolaze u dodir sa materijama koje pokazuju katalitičko djelovanje kao što su metali i njihova jedinjenja. U ovim uslovima odvijaju se složeni procesi oksidacije koji dovode do starenja ulja (1). U toku procesa oksidacije prvo dolazi do nastajanja slobodnih radikala, zatim peroksida i hidroperoksida, aldehida, ketona, kiselina, estara i na kraju nastaju smole i asfalteni (2). Ova visokomolekularna jedinjenja se odlikuju visokim sadržajem kiseonika, ne rastvaraju se u ulju i iz njega se izdvajaju u obliku taloga. Određivanje oksidacione stabilnosti ulja ima za cilj procjenjivanje vijeka upotrebe i ponašanja mazivog ulja u toku eksploatacije (3).

Iz tih razloga se pri izvođenju ispitivanja stabilnosti na oksidaciju biraju uslovi koji najviše odgovaraju uslovima eksploatacije. Ispitivanja stabilnosti na oksidaciju mogu se koristiti u kontroli procesa proizvodnje, primjeni i razvoju proizvoda.

\*Korespondentni autor: Zoran Petrović, Univerzitet u Ist. Sarajevu, Tehnološki fakultet Zvornik, Karakaj bb, 75400 Zvornik, email: ozrenzorp@gmail.com

Za kontrolu proizvodnje se obično koriste metode sa kraćim vremenima ispitivanja, dok se kod razvoja novih proizvoda koriste iste metode, ali sa produženim vremenom ispitivanja, kao i neke druge metode. Uslijed oksidacije ulja u toku eksploatacije dolazi do narušavanja određenih funkcionalnih karakteristika.

Osim komponenata koje ulaze u sastav mazivog ulja, na oksidacionu stabilnost utiču i drugi parametri, kao što su temperatura, prisustvo kiseonika, vode i metala. Temperatura ubrzava proces oksidacije, dok se aktivnost vode može posmatrati u sljedećim okolnostima:

- na povišenim temperaturama može izazvati rastvaranje ili izdvajanje nekih aditiva iz mazivog ulja, a ukoliko je prisutna u obliku pare može izazvati reakcije hidrolize;
- neki produkti oksidacije se bolje rastvaraju u vodi nego u ulju, pa prisustvo vode u takvim sistemima doprinosi izdvajaju kiselih produkata oksidacije i pojačava njihovo neželjeno djelovanje na površinu metala;
- pospješuje katalitičku aktivnost nekih metala ili metalnih soli.

Prisustvo metala koji utiču na oksidaciju mazivog ulja smatra se jednim od najvećih problema. Metode za praćenje stabilnosti na oksidaciju podrazumijevaju i praćenje određenih produkata starenja koji mogu biti isparljivi, rastvorljivi ili nerastvorljivi u mazivu. Oksidaciona stabilnost hidrokrekovanih baznih ulja se povećava smanjenjem sadržaja aromatskih jedinjenja u njima (4). U procesu završne obrade hidrokrekovanih baznih ulja koriste se uvozne komercijalne aktivne gline na bazi alumosilikata. U posljednje vrijeme se provode ispitivanja mogućnosti primjene domaćih boksita i bentonita, te drugih materijala (taložni SiO<sub>2</sub>, koloidni SiO<sub>2</sub>, aktivni ugalj i dr.), kao moguću alternativu uvoznim aktivnim glinama (5,6). U cilju poboljšanja adsorpcionih karakteristika vrši se kiselinsko ili alkalno aktiviranje bentonita i boksita (7,8,9) kao i drugi postupci modifikacije (10).

## MATERIJALI I METODE RADA

Eksperimentalni dio rada izveden je u akreditovanim laboratorijama Rafinerije ulja Modriča, a korišteni su sljedeći materijali:

- hidrokrekovano bazno ulje HC-5 proizvedeno u Rafineriji ulja Modriča (Tabela 1.),
- prirodni bentonit iz okoline Šipova
- komercijalna aktivna glina
- inhibitori oksidacije A i B

*Tabela 1. Osnovne karakteristike nerafinisanog hidrokrekovanog baznog ulja HC-5*  
*Table 1. Basic characteristics of unrefined hydrocracked base oil HC-5*

Karakteristika Characteristic	Metoda Method	HC-5	Karakteristika Characteristic	Metoda Method	HC-5
Viskoznost na 40 °C, mm <sup>2</sup> /s Viscosity at 40 °C, mm <sup>2</sup> /s	BAS ISO 3104	28,8	Deemulgivnost na 54 °C, s Demulsibility at 54 °C, s	ISO 6614	300" (40:40:0)
Viskoznost na 100 °C, mm <sup>2</sup> /s Viscosity at 100 °C, mm <sup>2</sup> /s	BAS ISO 3104	5,36	Oksidaciona stabilnost, min Oxidative stability, min	ASTM D 2272	73
Indeks viskoznosti Index viscosity	BAS ISO 2909	122	Sadržaj sumpora, mg/kg Sulphur content, mg/kg	BAS ISO 20847	24
Gustina na 15 °C, kg/m <sup>3</sup> Density at 15 °C, kg/m <sup>3</sup>	ASTM D 5002	845,1	Sadržaj aromata (C <sub>A</sub> ), % m/m Aromatic content, (C <sub>A</sub> ), % m/m	IR po Brandes-u CEI IEC 590	6,10
Boja (ASTM) Color (ASTM)	ASTM D 1500	2,5	Sadržaj aromata (C <sub>P</sub> ), % m/m Paraffin content, (C <sub>P</sub> ), % m/m		68,18
Boja (Saybolt) Color (Saybolt)	ASTM D 1500	<-16	Sadržaj aromata (C <sub>N</sub> ), % m/m Naphtene content, (C <sub>N</sub> ), % m/m		25,72
Kiselinski broj, mg KOH/g Acid number, mg KOH/g	ISO 6618	0,008			

Za izvođenje eksperimentalnog dijela rada korištene su sljedeće metode:

- određivanje osnovnih fizičko-hemijskih karakteristika hidrokrekovanog baznog ulja
- rafinacija baznog ulja HC-5 aktivnom glinom (AG) i aktiviranim bentonitom (AB)
- određivanje oksidacione stabilnosti hidrokrekovanog baznog ulja

Za rafinaciju polaznog uzorka hidrokrekovanog baznog ulja korišteni su aktivna glina i domaći adsorbent bentonitnog tipa koji je prethodno aktiviran sumpornom kiselinom u laboratorijskim uslovima. Rafinacija hidrokrekovanog baznog ulja HC-5 vršena je u laboratorijskim uslovima pri parametrima koji simuliraju uslove u industrijskoj praksi, na temperaturi od 110 °C i vremenu kontaktiranja od 30 minuta. Za rafinaciju su korištene različite koncentracije aktivne gline (AG) i aktiviranog bentonita (AB) od 0,75 % m/m, 1,0 % m/m, 1,5 % m/m, 2,0 % m/m i 3,0 % m/m.

Za određivanje oksidacione stabilnosti mineralnih baznih ulja danas se koristi nekoliko metoda kao što ASTM D 943, IP 48 i ASTM D 2272. Izbor metode zavisi od toga da li se ispituje bazno ulje ili gotovo mazivo ulje, da li se vrši kontrola proizvoda ili razvoj novog proizvoda. U ovom radu oksidaciona stabilnost je određivana pomoću rotacione bombe pod pritiskom tj. RBOT analizom prema metodi ASTM D 2272, postupak B (12).

Uzorak hidrokrekovanog baznog ulja se sipa u stakleni sud, zatim se dodaje voda i namotaj bakarnog katalizatora. Stakleni sud se potom stavlja u bombu opremljenu uređajem za mjerenje pritiska, koja se puni kiseonikom dok pritisak na manometru ne pokaže 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 za oksidacionu stabilnost ispitivanog uzorka. Nakon završetka analize, na dijagramu gdje je zabilježen pad 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. Oksidaciona stabilnost je određena za polazno nerafinisano bazno ulje HC-5, uzorke istog rafinisane aktiviranim bentonitom i aktivnom glinom, te inhibiranim uzorcima polaznog i rafinisanog baznog ulja.

## REZULTATI I DISKUSIJA

U Tabeli 2. dat je strukturni sastav hidrokrekovanog baznog ulja HC-5 nakon rafinacije aktiviranim bentonitom i aktivnom glinom.

*Tabela 2. Strukturni sastav HC-5 nakon rafinacije adsorbentima AG i AB*  
*Table 2. The structural composition of HC-5 after refining with adsorbents AC and AB*

Strukturni sastav The structural composition	Aktivna glina, % m/m Activated clay, wt. %					Aktivirani bentonit, % m/m Activated bentonite, wt. %				
	0,75	1,0	1,5	2,0	3,0	0,75	1,0	1,5	2,0	3,0
- C <sub>A</sub> , % m/m	6,0	6,0	6,0	6,0	6,10	6,10	6,0	6,10	6,10	6,10
- C <sub>P</sub> , % m/m	69,83	69,30	69,17	68,58	69,63	69,90	68,31	69,04	69,69	68,71
- C <sub>N</sub> , % m/m	24,17	24,70	24,83	25,42	24,37	24,00	25,69	24,86	23,94	25,19

Dobijeni rezultati pokazuje da je rafinacija adsorbentima dovela do nezatne promjene strukturnog sastava baznog ulja HC-5. Postupkom rafinacije ne dolazi do značajnih promjena fizičkih karakteristika kao što su viskoznost na 40 i 100 °C, indeksa viskoznosti i gustine, tj. njihove vrijednosti ostaju u okviru greške metode. Rafinacijom prije svega dolazi do

promjene boje i deemulzionih svojstava. U Tabelama 3 i 4 date su vrijednosti nekih ispitivanih karakteristika HC-5 nakon rafinacije adsorbentima, AG i AB. Na osnovu prikazanih rezultata može se uočiti da oba adsorbenta pri rafinaciji daju dobre rezultate i pri najmanjim koncentracijama (0,75 % m/m). Bolje rezultate daje aktivirani bentonit, a što se očito može vidjeti kod boje po Saybolt-u.

*Tabela 3. Neke karakteristike HC-5 rafinisanog aktivnom glinom*  
*Table 3. Some characteristics of HC-5 refined with active clay*

Karakteristika Characteristic	Aktivna glina, % m/m Activated clay, wt %				
	0,75 %	1,0 %	1,5 %	2,0 %	3,0 %
Boja (ASTM) Color (ASTM)	1	1	1	1	1
Boja (Saybolt), ASTM Color (Saybolt), ASTM	-7	-7	-6	-8	-7
Deemulgivnost na 54 °C, s Demulsibility at 54 °C, s	92" (40:40:0)	58" (40:40:0)	42" (40:40:0)	60" (40:40:0)	120" (40:40:0)
Kiselinski broj, mg KOH/g Acid number, mg KOH/g	0,012	0,009	0,02	0,01	0,01

*Tabela 3. Neke karakteristike HC-5 rafinisanog aktiviranim bentonitom*  
*Table 3. Some characteristics of HC-5 refined with activated bentonite*

Karakteristika Characteristic	Aktivirani bentonit, % m/m Activated bentonite, wt %				
	0,75 %	1,0 %	1,5 %	2,0 %	3,0 %
Boja (ASTM) Color (ASTM)	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
Boja (Saybolt), ASTM Color (Saybolt), ASTM	-3	-27	-1	-3	-1
Deemulgivnost na 54 °C, s Demulsibility at 54 °C, s	45" (40:40:0)	49" (40:40:0)	53" (40:40:0)	45" (40:40:0)	72" (40:40:0)
Kiselinski broj, mg KOH/g Acid number, mg KOH/g	0,012	0,016	0,005	0,012	0,01

Rafinacijom ulja dolazi do poboljšanja deemulzionih svojstava, čak i pri najnižim koncentracijama adsorbenta (0,75% m/m) vidi se jasno smanjenje, pri čemu su i sloj vode i sloj ulja bistri, a granični slojevi su jasno definisani. Bolje rezultate deemulgivnosti dobijeni su rafinacijom baznog ulja HC-5 sa aktiviranim bentonitom.

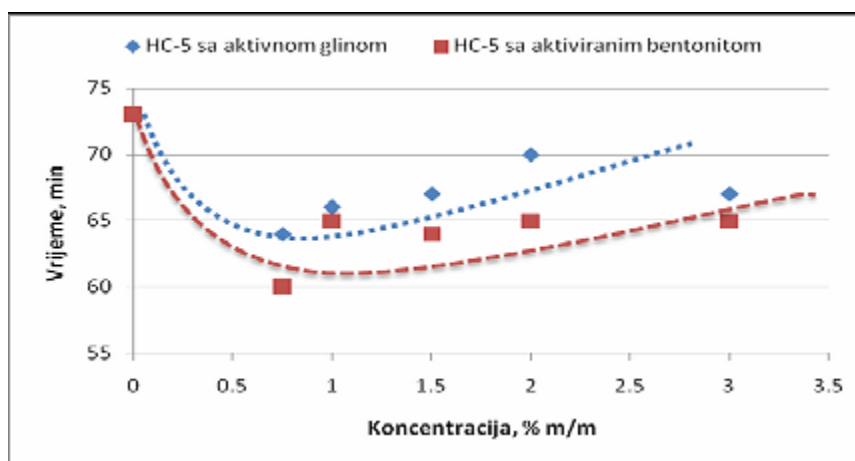
Vrijednosti oksidacione stabilnosti polaznog hidrokrekanog baznog ulja HC-5 rafinisanog sa aktivnom glinom i aktiviranim bentonitom date su u Tabeli 5.

*Tabela 5. Oksidaciona stabilnost hidrokrekanog baznog ulja rafinisanog adsorbentima AG i AB*

*Table 5. Oxidative stability of hydrocracked base oil refined with adsorbents AC and AB*

Adsorbenti Adsorbents	Aktivna glina, % m/m Activated clay, wt. %						Aktivirani bentonit, % m/m Activated bentonite, wt. %					
	0	0,75	1,0	1,5	2,0	3,0	0	0,75	1,0	1,5	2,0	3,0
Oksidaciona stabilnost baznog ulja HC-5 Oxidative stability of base oil HC-5	73	64	66	67	70	67	73	60	65	64	65	65

Možemo zaključiti da polazno bazno ulje HC-5 ima znatno bolju oksidacionu stabilnost nego uzorci rafinirani aktivnom glinom i aktiviranim bentonitom. Razlog tome je što se postupkom rafinacije uklanja jedan dio jedinjenja sumpora koja su prirodni inhibitori oksidacije. Takođe, iz tabele se može vidjeti da bazno ulje HC-5 koje je rafinirano sa aktivnom glinom pokazuje nešto bolju oksidacionu stabilnost nego ulje koje je rafinirano aktiviranim bentonitom. Na Slici 1 grafički je prikazana zavisnost vremena oksidacije od koncentracije korištenog adsorbenta, a iz iste se može uočiti da se najbolje vrijeme oksidacije postiže rafinacijom hidrokrekovanog baznog ulja HC-5 sa 2,0 % m/m aktivne gline, dok se u slučaju aktiviranog bentonita najbolje vrijeme oksidacije postiže sa manjom koncentracijom (1,0 % m/m). Znači da je potrebna veća koncentracija aktivne gline od koncentracije aktiviranog bentonita da bi se postiglo najbolje vrijeme oksidacije.



Slika 1. Zavisnost vremena oksidacije baznog ulja HC-5 od koncentracija adsorbenta  
Figure 1. The dependence of the oxidation time base oil HC-5 on the concentration of adsorbent

Polaznom hidrokrekovanom baznom uljua HC-5 i rafiniranim uzorcima istog koji su preostali nakon RBOT analize određen je kiselinski broj i strukturni sastav, a dobijeni rezultati su prikazani u Tabeli 6.

Tabela 6. Rezultati ispitivanja HC-5 rafinisanog adsorbentima AG i AB nakon RBOT analize  
Table 6. Test results of HC-5 refined with adsorbents AC and AB after RBOT analysis

Karakteristike Characteristic	Koncentracija i tip adsorbenta, % m/m Concentration and type of adsorbent, wt %										
	0	0,75		1,0		1,5		2,0		3,0	
		A.G.	A.B.	A.G.	A.B.	A.G.	A.B.	A.G.	A.B.	A.G.	A.B.
Kiselinski broj, mg KOH/g Acid number, mg KOH/g	2,82	1,76	2,83	1,9	2,31	2,29	2,35	1,97	2,43	2,45	2,52
C <sub>A</sub> , % m/m	5,22	7,08	6,69	6,59	6,39	6,69	6,49	6,69	6,49	6,39	6,30
C <sub>P</sub> , % m/m	67,72	70,09	66,79	65,08	66,99	68,05	67,19	68,91	65,47	65,80	65,61
C <sub>N</sub> , % m/m	27,06	22,83	26,52	28,33	26,62	25,26	26,32	24,40	28,04	27,81	28,09

Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli, može se uočiti da je došlo do znatnog povećanja kiselinskog broja, što se moglo i očekivati jer je kiselinski broj jedan od parametara koji ukazuju na oksidaciju hidrokrekovanih baznih ulja. Nije došlo do značajnijih promjena strukturnog sastava, tj. rezultati su u okviru greške metode.

Pored toga što je ispitivana oksidaciona stabilnost čistih hidrokrekovanih baznih ulja koja ne sadrže inhibitore oksidacije, takođe je ispitivana oksidaciona stabilnost hidrokrekovanih baznih ulja kojima su dodavani inhibitori oksidacije (inhibitor A i inhibitor B).

Inhibitor A je fenolnog tipa i prema načinu svog djelovanja spada u grupu primarnih antioksidanasa čiji je zadatak uklanjanje radikala iz procesa oksidacije. Koristi se kao inhibitor oksidacije za bazna ulja, benzin i maziva čija radna temperatura u kontinuitetu ne prelazi 150 °C. Inhibitor B je čisti cink-dialkil-ditiofosfat, koji prema načinu svog djelovanja spada u grupu sekundarnih antioksidanasa čiji je zadatak razgrađivanje hidroperoksida.

Za ispitivanje oksidacione stabilnosti inhibiranih ulja korišteno je nerafinisano hidrokrekovano bazno ulje HC-5, kao i uzorak koji je rafinisan sa 1,0 % m/m aktiviranog bentonita. Rađene su dvije serije sa inhibitorima A i B, pri čemu su oni dodavani u različitim koncentracijama i to od 0,1 % m/m, 0,3 % m/m i 0,5 % m/m. Prije ispitivanja oksidacione stabilnosti inhibiranim uljima određen je kiselinski broj i strukturni sastav, a čiji rezultati su dati u Tabelama 7 i 8.

*Tabela 7. Rezultati za nerafinisano ulje HC-5 inhibirano sa inhibitorima A i B prije RBOT analize*  
*Table 7. Results for unrefined HC-5 oil inhibited with inhibitors A and B before RBOT analysis*

Karakteristika Characteristic	Koncentracija i tip inhibitora, % m/m Concentration and type of inhibitor, wt %						
	Neinhibirano ulje Uninhibited oil	0,1		0,3		0,5	
		A	B	A	B	A	B
Kiselinski broj, mg KOH/g Acid number, mg KOH/g	0,008	0,008	0,13	0,011	0,38	0,011	0,63
C <sub>A</sub> % m/m	6,10	4,53	4,43	4,53	4,53	4,53	4,63
C <sub>P</sub> , % m/m	68,18	70,29	68,31	68,38	67,65	68,71	69,37
C <sub>N</sub> , % m/m	25,72	25,18	27,26	27,09	27,82	26,76	26,00

*Tabela 8. Rezultati za rafinisano ulje HC-5 (1,0 % m/m AB) inhibirano sa A i B prije RBOT analize*  
*Table 8. Results for refined oil HC-5 (1,0 wt % AB) inhibited with A and B before RBOT analysis*

Karakteristike Characteristic	Koncentracija i tip inhibitora, % m/m Concentration and type of inhibitor, wt %						
	Neinhibirano ulje Uninhibited oil	0,1		0,3		0,5	
		A	B	A	B	A	B
Kiselinski broj, mg KOH/g Acid number, mg KOH/g	0,016	0,011	0,116	0,0086	0,32	0,0056	0,63
C <sub>A</sub> % m/m	6,00	5,51	5,71	5,61	5,71	5,71	5,71
C <sub>P</sub> , % m/m	68,31	63,49	67,19	66,93	66,33	67,12	63,67
C <sub>N</sub> , % m/m	25,69	31,00	27,10	27,46	27,96	27,17	28,62

Analizirajući rezultate date u Tabelama 7 i 8 može se uočiti da uzorci ulja koji su inhibirani sa inhibitorom A, imaju znatno manje vrijednosti kiselinskog broja u odnosu na uzorke ulja koji su inhibirani inhibitorom B.

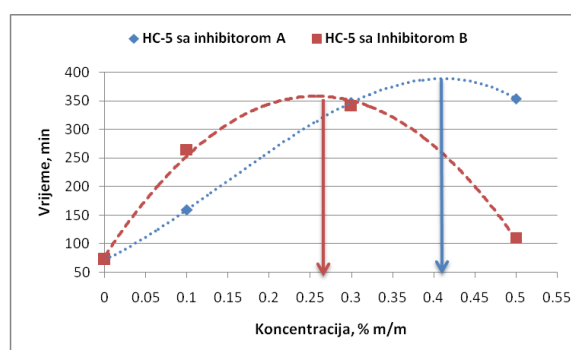
Takođe se može zaključiti da je došlo do smanjenja koncentracije aromata u odnosu na početni uzorak i kod uzoraka koji su inhibirani i inhibitorom A i inhibitorom B. Uticaj različitih koncentracija inhibitora A i B na oksidacionu stabilnost nerafinisanih i rafinisanih uzoraka HC-5 (1, %) m/m AB) dat je u Tabeli 9.

Uzorci koji su inhibirani sa inhibitorom A imaju bolja vremena oksidacije, tj. sa povećanjem udjela inhibitora povećava se i vrijeme oksidacije. Uzorci koji su inhibirani sa inhibitorom B imaju lošija vremena oksidacije, tj. sa povećanjem udjela inhibitora vrijeme oksidacije se skraćuje.

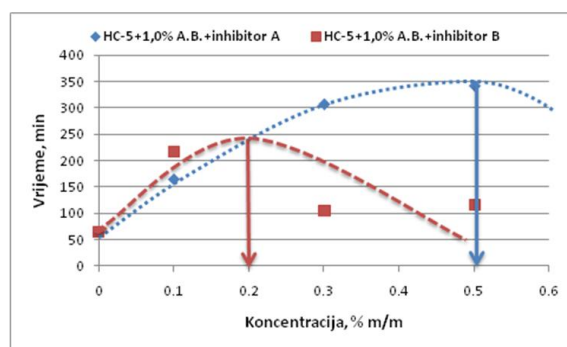
Tabela 9. Oksidaciona stabilnost inhibiranog hidrokrekovanog baznog ulja HC-5  
Table 9. Oxidative stability of inhibited hydrocracked base oil HC-5

Koncentracija inhibitora, % m/m Concentration of inhibitor, wt %	Vrijeme Time	HC-5 sa inhibitorima HC-5 with inhibitors		Rafinisno bazno ulje HC-5 sa inhibitorima Refined base oil HC-5 with inhibitors	
		A	B	A	B
0	min	73	73	65	65
0,1		160	265	165	216
0,3		347	342	308	105
0,5		354	111	343	116

Na Slikama 2 i 3 grafički je prikazana zavisnost vremena oksidacije nerafinisanog inhibiranog hidrokrekovanog baznog ulja HC-5 kao i rafinisanih inhibiranih uzoraka istog od koncentracije korištenih inhibitora.



Slika 2. Oksidaciona stabilnost za nerafinisano bazno ulje HC-5 inhibirano sa inhibitorima A i B  
Figure 2. Oxidative stability of unrefined base oil HC-5 inhibited with inhibitors A and B



Slika 3. Oksidaciona stabilnost za rafinisano bazno ulje HC-5 inhibirano sa inhibitorima A i B  
Figure 3. Oxidative stability of refined base oil HC-5 inhibited with inhibitors A and B

Sa dijagrama prikazanih na navedenim slikama se može zaključiti da se u slučaju polaznog baznog ulja HC-5, kao i istog ulja nakon rafinacije sa 1,0 % m/m aktiviranog bentonita povećanjem koncentracije inhibitora A, postiže bolje vrijeme oksidacije. U slučaju inhibitora B, kod polaznog baznog ulja HC-5, najbolje vrijeme oksidacije postiže se pri koncentraciji inhibitora B od 0,3 % m/m, dok pri koncentraciji od 0,5 % m/m vrijeme oksidacije naglo skraćuje. Kod rafinisanog baznog ulja, najbolje vrijeme oksidacije se postiže pri koncentraciji inhibitora od 0,1 % m/m, dok je pri koncentracijama od 0,3 % m/m i 0,5 % m/m vrijeme oksidacije znatno lošije.

Takođe se sa gore prikazanih slika može uočiti da kod nerafinisanog baznog ulja HC-5 optimalna koncentracija inhibitora A iznosi 0,42 % m/m, tj. pri ovoj koncentraciji inhibitora postiže se najbolje vrijeme, dok u slučaju inhibitora B optimalna koncentracija iznosi 0,27 % m/m. Kod rafinisanog baznog ulja, optimalna koncentracija inhibitora A iznosi 0,5 % m/m, a optimalna koncentracija inhibitora B iznosi 0,2 % m/m. Nakon RBOT analize nerafinisanom hidrokrekovanom baznom ulju HC-5 i rafinisanim uzorcima istog (inhibiranim i neinhibiranim) određen je kiselinski broj i strukturni sastav, a rezultati su prikazani u Tabelama 10 i 11.

Od uzoraka koji su preostali nakon ispitivanja oksidacione stabilnosti urađene su neke osnovne analize, a rezultati su prikazani u sljedećim tabelama.

*Tabela 10. Rezultati za nerafinisano ulje HC-5 inhibirano sa inhibitorima A i B nakon RBOT analize*

*Table 10. Results for unrefined oil HC-5 inhibited with inhibitors A and B after RBOT analysis*

Karakteristike Characteristic	Koncentracija i tip inhibitora, % m/m Concentration and type of inhibitor, wt %						
	Neinhibirano ulje Uninhibited oil	0,1		0,3		0,5	
		A	B	A	B	A	B
Kiselinski broj, mg KOH/g Acid number, mg KOH/g	2,82	2,32	1,18	5,06	1,49	1,98	1,27
C <sub>A</sub> , % m/m	5,22	5,02	4,53	5,71	4,92	4,73	4,63
C <sub>P</sub> , % m/m	67,72	66,79	66,93	65,67	67,45	64,09	68,97
C <sub>N</sub> , % m/m	27,06	28,19	28,54	28,62	27,63	31,18	26,40



*Tabela 11. Rezultati za rafinisano ulje HC-5 (1,0 % m/m AB) inhibirano sa inhibitorima A i B nakon RBOT analize*

*Table 11. Results for refined oil HC-5 (1,0 wt % AB) inhibited with A and B before RBOT analysis*

Karakteristike Characteristic	Koncentracija i tip inhibitora, % m/m Concentration and type of inhibitor, wt %						
	Neinhibirano ulje Uninhibited oil	0,1		0,3		0,5	
		A	B	A	B	A	B
Kiselinski broj, mg KOH/g Acid number, mg KOH/g	2,31	3,14	0,53	1,02	1,00	1,17	0,77
C <sub>A</sub> , % m/m	6,39	6,88	5,71	5,51	5,81	5,81	6,00
C <sub>P</sub> , % m/m	66,99	65,21	66,27	65,47	65,41	65,41	65,01
C <sub>N</sub> , % m/m	26,62	27,91	28,02	29,02	28,78	28,78	28,99

Na osnovu rezultata koji su prikazani u Tabelama 10 i 11 može se uočiti da se kod uzoraka ulja koji su inhibirani inhibitorima A i B procenat aromata smanjio u odnosu na početnu vrijednost. Izuzetke čine nerafinisani uzorak ulja HC-5 koji je inhibiran sa 0,3 % m/m inhibitora A, te uzorak ulja HC-5 koji je rafinisan sa 1,0 % m/m aktiviranog bentonita i koji je inhibiran sa 0,1 % m/m inhibitora A kod kojih je došlo do povećanja sadržaja aromata. Takođe, iz gore navedenih tabela se može uočiti i da je kod inhibiranih uzoraka ulja, nakon ispitivanja stabilnosti na oksidaciju došlo do značajnog povećanja vrijednosti kiselinskog broja.

## ZAKLJUČAK

1. Rafinacija hidrokrekovanog baznog ulja HC-5 aktiviranim bentonitom i aktivnom glinom dovodi do neznatne promjene strukturnog sastava, ali dolazi prije svega do promjene boje i deemulgivnosti.
2. Promjene boje kao i deemulgivnosti u veće prilikom rafinacije hidrokrekovanog baznog ulja sa aktiviranim bentonitom.
3. Rafinacija hidrokrekovanog baznog ulja HC-5 dovela je do znatnog povećanja vrijednosti kiselinskog broja, što se i moglo očekivati jer kiselinski broj predstavlja jedan od osnovnih parametara oksidacije.
4. Na osnovu rezultata koji su dobijeni nakon ispitivanja oksidacione stabilnosti prema metodi ASTM D 2272 može se vidjeti da polazno nerafinisano hidrokrekovano bazno ulje HC-5 ima bolju oksidacionu stabilnost nego rafinirani uzorci istog ulja, a jedan od razloga može biti smanjen sadržaj sumpora.
5. Hidrokrekovano bazno ulje rafinirano aktivnom glinom ima nešto veću oksidacionu stabilnost od istog ulja rafiniranog aktiviranim bentonitom, ali za postizanje najboljeg vremena oksidacije potrebna je manja količina aktiviranog bentonita (1,0 % m/m).
6. Uzorci inhibirani inhibitorom A pokazuju znatno bolje vrijednosti za oksidacionu stabilnost, tj. povećanje koncentracije inhibitora poboljšava se oksidaciona stabilnost. U slučaju inhibitora B, javlja se suprotan efekat, sa povećanjem koncentracija, vrijednosti za oksidacionu stabilnost opadaju.
7. Kod nerafiniranog uzorka ulja HC-5 optimalna koncentracija inhibitora A je 0,42 % m/m, inhibitora B 0,27 % m/m, dok kod rafiniranog uzorka istog ulja optimalna koncentracija inhibitora A iznosi 0,5 % m/m, a inhibitora B 0,2 % m/m.

8. Poredeći rezultate koji su dobijeni rafinisanjem uzoraka hidrokrekovanih baznih ulja sa aktivnom glinom i aktiviranim bentonitom može se uočiti da aktivirani bentonit daje slične ili čak i bolje rezultate nego aktivna glina. To znači se aktivirani bentonit može biti alternativa uvoznim aktivnim glinama u završnoj obradi hidrokrekovanih baznih ulja, a ispitivanja treba nastaviti u poluindustrijskim i industrijskim uslovima.

### LITERATURA

1. Cerić, E.: nafta, procesi i proizvodi, Industrija nafte Zagreb (2006) p. 337.
2. Botić, T., P. Dugić, M. Petković, Z. Petrović: Kontaminacija motornih ulja tokom primjene, zbornik radova, I Međunarodnih kongres Inženjerstvo, materijali i menadžment u procesnoj industriji, Jahorina, 14-16.10.2009, str.236-239.
3. Macura-Strajin, R.: Kinetika oksidacije baznih ulja. Magistarski rad, Univerzitet u Banjoj Luci, Tehnološki fakultet, Banja Luka, 2008.
4. Sokolović, S.: tehnologija proizvodnje i primjene tečnih maziva, Tehnološki fakultet Novi sad (1998) p. 231.
5. Petrović, Z., P. Dugić, M. Petković, T. Botić: Proučavanje efekata rafinacije hidrokrekovanih baznih ulja različitim adsorbentima, Glasnik hemičara, tehnologa i ekologa Republike Srpske, 1 (2009) 57-62
6. Petrović, Z., P. Dugić, V. Aleksić, M. Perušić: Uticaj kiselinski aktiviranog boksita na strukturni sastav solvent neutralnih baznih ulja, Technologica Acta,3 (1) (2009) 23-37
7. Valenzuela Dias, R. F. and P. de Souza Santos: Studies on the acid Activation of Brasilan Smectitic Clay, Quim Nova, 24 (3) (2001) 343-353.
8. Petrović, R. Z., P. T. Dugić, V. M. Aleksić, Lj. C. Vasiljević, T. T. Botić: Aktivacija domaćih boksita i njihova primjena za rafinaciju mineralnih baznih ulja, Journal of Engineering&Processing Management, 1 (1) (2009) 63-72
9. Andrić, Lj., A. Gradinčić, M. Glušac: Mogućnost proizvodnje alkalno oplemenjenog bentonita, zbornik radova, VII Naučno/stručni simpozij MNM Zenica, 22 i 23. maj 2008., str. 495-502.
10. Sredić, S., T. Čajkovski, M. Davidović, V. Likar-Smiljanić, M. Marinović-Cincović, U.B.. Mioč, Z. Nedić, and R. Biljić: Physicochemical properties of Al-Pillared Montmorillonite Doped with 12-Tunastophosphoric Acid. Material Science Forum, 453-454 (2004) 157-162.
11. Dugić, P., i dr: Proučavanje efekata rafinacije hidrokrekovanih baznih ulja domaćim adsorbentom, Naučno istraživački projekat sufinansiran od MNT republike Srpske, Tehnološki fakultet, Zvornik, 2011
12. Standardna metoda za ispitivanje oksidacione stabilnosti, ASTM D 2272.

## IMPACT OF ACID-ACTIVATED BENTONITE ON OXIDATION STABILITY OF HYDROCRACKED BASE OILS

Z. R. Petrović<sup>1</sup>, P. T. Dugić<sup>2</sup>, V. M. Aleksić<sup>1</sup>, T. T. Botić<sup>3</sup>, B. N. Kojić<sup>2</sup>, R. R. Petrović<sup>3</sup>

University of East Sarajevo <sup>1</sup>Faculty of Technology Zvornik, RS, BiH

<sup>2</sup>Oil refinery Modriča, RS, BiH

University of Banja Luka <sup>3</sup>Faculty of Technology, RS, BiH

*When compared to classic mineral oils, hydrocracked base oils have reduced volatility, lower content of total and polycyclic aromatic hydrocarbons, and lower content of nitric and sulphuric compounds. Hydrofinishing and treating with adsorbents are used as final phases in hydrocracked base oils manufacturing. Chemical transformations occur during hydrofinishing process, converting the unwanted compounds into wanted ones, while in the adsorbent treating process the base oil are physically and chemically bonded to adsorbent surface and chemical composition changes occur. The change of composition leads to a change of some physical-chemical characteristics. Adsorbent refining leads to relatively small changes in composition of hydrocarbon structures that are reflected in reducing the content of heteroelements and other polar compounds. The effect of those changes is in the function of the type and amount of adsorbent used for refining. Changes in structural chemical composition lead to changes of some physical-chemical characteristics of treated hydrocracked base oil. Besides that, treatment of hydrocracked base oils with adsorbents has an effect in environment protection, because it reduces the content of unwanted aromatic compounds, of which some are toxic or even cancerogenic. In industrial practice, different kinds of commercial adsorbents which are produced by activation of aluminosilicate based montmorillonitic clays, are often used. The effectiveness of adsorbent depends on the particle size, pore volume, and specific area that can be enlarged with different activating methods.*

*The aim of this paper was to test the oxidation stability of hydrocracked base oils refined with domestic bentonite type adsorbent an commercial clay. Natural bentonite was activated with sulphuric acid in laboratory conditions. Test have shown that the oxidative stability of tested hydrocracked base oils refined with activated bentonite is similar or equal to the same oxidizing stability of those refined with commercial clay. However, achieving the best time of oxidation require a small amount of activated bentonite clay on the amount of active clay. The optimum concentration of inhibitor B of unrefined oil HC-5 and HC-5 refined with activated bentonite is less than optimum concentration of inhibitor A. In HC-5 refined with activated bentonite optimum concentration of inhibitor B is less than optimum concentration in the same unrefined oil HC-5, and the optimum concentration of inhibitor A was slightly higher in HC-5 refined with activated bentonite from optimal concentration of unrefined oil HC-5. The results show that the domestic bentonite activated with sulphuric acid can be used for refining of hydrocracked base oil HC-5 and that research should continue refining influence with other base oils, not only on oxidation stability but also on other characteristics.*

**Keywords:** hydrocracked base oils, oxidation stability, activated bentonite, oxidation inhibitors.