

## UTICAJ TEMPERATURE NA OKSIDACIONU STABILNOST INDUSTRIJSKIH ULJA INFULENCE OF TEMPERATURE ON THE OXIDATIVE STABILITY OF INDUSTRIAL OILS

Danka Šikuljak<sup>1</sup>, Vesna Sarvan<sup>2</sup>, Marija Milosavljević<sup>3</sup>

*Rafinerija ulja Modriča, Vojvode Stepe 49, Modriča*

*Oil refinery Modrica, Vojvode Stepe 49, Modrica*

### *Izvod*

*U toku eksploatacije ulje postepeno mijenja svoje fizičke i hemijske karakteristike. Uzroci promjena u ulju su fizičko-hemijski i tribološki procesi u sistemu tokom rada, uslovi pod kojim ulje obavlja svoju funkciju i uslovi koji vladaju u okolini datog sistema.*

*Do degradacije ulja u toku eksploatacije dolazi uglavnom zbog oksidacije ugljovodonika pri visokim temperaturama. Temperatura je jedan od najvažnijih činilaca koji utiču na stepen oksidacije, bilo da se radi o industrijskim ili motornim uljima.*

*Produkti oksidacijske razgradnje ulja su peroksidi i drugi produkti oksidacije, kao što su alkoholi, ketoni, aldehidi, karboksilne kiseline. Nastali produkti međusobno reaguju i stvaraju visokomolekularne, u ulju netopive spojeve, dovodeći do promjena karakteristika ulja, čime se direktno utiče na funkcionalnost maziva.*

*U ovom radu je ispitan uticaj temperature na proces hemijske degradacije ulja. Ujedno je utvrđen i uticaj baznog ulja i inhibitora oksidacije na hemijsku stabilnost ulja.*

*Ključne riječi: oksidaciona stabilnost, temperatura, inhibitori oksidacije.*

### *Abstract*

*During exploitation the oil gradually changes its physical and chemical properties. The causes of these changes in oil are physical-chemical and tribological processes in the system during operation, the conditions under which oil performs its function and the conditions in the system environment.*

*To the degradation of the oil during operation comes mainly due to the oxidation of hydrocarbons at high temperatures. Temperature is one of the most important factors that influence on the degree of oxidation, whether it is industrial or motor oil.*

*Oxidation products are peroxides as well as alcohols, ketones, aldehydes, carboxylic acids. These products react with each other and form a high molecular, insoluble compounds in the oil, what leads to changes of oil characteristics, with direct effect on the functionality of the lubricant.*

*In this paper is examined the effect of temperature on the process of chemical degradation of oil. Also is determined the influence of base oil and oxidation inhibitor on the chemical stability of the oil.*

*Key words: Oxidation stability, temperature, oxidation inhibitors.*

## 1. UVOD

U toku eksploatacije mijenjaju se osobine svih elemenata tribomehaničkog sistema. Čvrsti elementi trpe fizičke, a mazivo fizičke i hemijske promjene. Fizičke i hemijske promjene ulja se javljaju kao posljedice degradacije samog baznog ulja i aditiva, kao i kontaminacije ulja (prodor goriva, vode, nastanak čađi i sl).

Degradacija ulja je veliki problem kako za podmazivanje, tako i za sam sistem. Najčešće se javlja zbog oksidacije, hidrolize, te uslijed uticaja visokih temperatura (termička degradacija). U mnogim slučajevima je upravo kombinacija ova tri faktora zaslužna za propadanje ulja [1].

Kada dođe do propadanja ulja, mijenja se njegov sastav, a samim tim se utiče i na funkcionalna svojstva maziva. Tokom procesa degradacije, stvara se niz neželjenih proizvoda koji dovode do stvaranja taloga i naslaga, pojave korozije i sl.

U ovom radu je ispitan uticaj temperature na stepen hemijske degradacije industrijskog ulja. Za ispitivanje su korištena dva tipa tipa inhibitora,aminski i fenolni, čime je ujedno ispitan i uticaj tipa inhibitora na termičku stabilnost industrijskog ulja. Za ispitivanje oksidacione stabilnosti korištena je metoda ASTM D 2272, koja se inače koristi za ispitivanje oksidacione stabilnosti hidrauličnih, turbinskih ulja i drugih industrijskih ulja.

## 2. PROCES OKSIDACIJE. TIPOVI INHIBITORA

Do degradacije ulja u toku eksploatacije dolazi uglavnom zbog oksidacije ugljovodonika na visokim temperaturama. Pojava oksidacije je glavni razlog za porast viskoznosti, nastanak lakova, naslaga i taloga, potrošnju aditiva, porast kiselinskog broja, kao i pojavu rđe i korozije metalnih dijelova sistema za podmazivanje [2,3].

Proces oksidacije se odvija kroz tri faze, i to: inicijaciju, propagaciju i terminaciju.

U fazi inicijacije (1) uslijed djelovanja spoljnih faktora, kao što su visoke temperature dolazi do formiranja slobodnih radikala, što je prikazano slijedećom reakcijom:



Ugljovodonik    kiseonik    alkil radikal    hidroperoksiradikal

U navedenoj jednačini RH predstavlja ugljovodonik koji potiče iz ulja, dok su R i HOO nastali slobodni radikali. Ova reakcija je relativno spora na sobnoj temperature, dok pri porastu temperature dolazi do njenog ubrzavanja.

Slobodni radikali su visokoreaktivni i mogu reagovati sa kiseonikom pri čemu nastaju peroksi radikali. Kako se nastavljaju reakcije inicijacije, dolazi do porasta sadržaja peroksida (ROOH i HOOH), što vodi do sekundarne reakcije inicijacije (2), gdje su peroksidi izvori slobodnih radikala.



Alkil hidroperoksid    alkiloksi radikal    hidroksi radikal

Druga faza procesa oksidacije je propagacija koja vodi daljoj degradaciji maziva uslijed obrazovanja dodatnih alkil- i peroksi radikala i hidroperoksida. (3)



Poslednji stepen procesa oksidacije je terminacija kojom se zaustavlja proces oksidacije. Što je učinkovitiji ovaj korak, manji je stepen oksidacije. Iz tog razloga u formulaciju maziva obavezno ulaze i antioksidansi, koji zaustavljaju proces formiranja stabilnih radikala [4].

Antioksidansi djeluju ili razlaganjem peroksida ili reagovanjem sa slobodnim radikalima, prema reakcijama 4 i 5:



Alikperoksi radikal antioksidant alkil hidroperoksid antioksidant radikal



Alkil peroksi radikal antioksidant

Postoje dva osnovna tipa antioksidanasa:

- Primarni (hvatači slobodnih radikala)- Uklanjaju radikale koji iniciraju lančane reakcije koje dovode do ubrzane oksidacije maziva. Aromatski amini i fenoli su primjer primarnih antioksidanata i imaju široku primjenu u uljima za industrijsku upotrebu
- Sekundarni (razlagači peroksida)- Reaguju sa peroksidima i formiraju nereaktivne proizvode koji ne učestvuju u daljoj oksidaciji maziva. Cinkditiiofosfat, fosfiti spadaju u ovu grupu antioksidanata.

U tabeli 1 su date tipične strukture najčešće korištenih inhibitora oksidacije [5,6].

Tabela 1. Strukture inhibitora oksidacije

		Primjena
<b>Cink alkilditiiofosfat</b>		Industrijska ulja, motorna ulja
<b>Aminski</b>		Industrijska ulja, motorna ulja (u kombinaciji sa fenolnim inhibitorima)
<b>Fenolni</b>		Industrijska ulja, motorna ulja (u kombinaciji sa aminskim inhibitorima)

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Ispitivano ulje

U ovom radu ispitano je viskokvaliteno hidrokrekovano bazno ulje inhibirano sa dva različita tipa inhibitora oksidacije, fenolnim i aminskim inhibitorom. U tabeli 2 su date karakteristike ispitivanog ulja.

*Tabela 2. Osnovne karakteristike ulja korištenog za ispitivanje*

Karakteristika	Metoda	Vrijednost
Viskoznost na 40°C	BAS ISO 3104	23,06
Viskoznost na 100°C	BAS ISO 3104	5,89
Indeks viskoznosti	BAS ISO 2909	130
Tačka paljenja	ISO 2592	248
Tačka tečenja	BAS ISO 3016	-9
Kiselinski broj	ISO 6618	0,005

#### 3.2. Metoda ispitivanja

Za ispitivanje uticaja temperature na oksidacionu stabilnost industrijskih ulja korištena je metoda RPVOT ASTM D 2272, koju karakterišu parametri navedeni u tabeli 3.

*Tabela 3. Osnovni parametri standardne metode ASTM D 2272*

Uslovi testa	Metoda ASTM D 2272
Temperatura, °C	150
Kolicina uzorka	50 g
Prisustvo O <sub>2</sub> /pritisak	620 kPa
Katalizator	bakarna žica
Kontaminacija	voda

U radu je vršeno ispitivanje na temperaturama od 120°C, 130°C, 140°C i 150°C. Ostali parametri propisani metodom su ostali nepromijenjeni.

RPVOT metoda je namijenjena za ispitivanje radnog vijeka ulja u eksploataciji. Ona uzima u obzir prirodna antioksidativna svojstva baznog ulja kao i antioksidativna svojstva inhibitora oksidacije dodatog u mazivo. U toku testa ulje se izlaže dejstvu vode, bakarnom katalizatoru, čistom kiseoniku i visokoj temperaturi. Test je gotov kada pritisak padne za određenu vrijednost od maksimalno postignute vrijednosti pritiska.

Kraj testa označava da su antioksidanti potpuno istrošeni i bazno ulje je izloženo ubrzanoj oksidaciji što dovodi do povećanja kiselinskog broja i vrijednosti viskoznosti u odnosu na svjež uzorak ulja.

Ocjena oksidacione stabilnosti je vršena na osnovu promjene viskoznosti, kiselinskog broja, kao i na osnovu promjene apsorpcije na  $1710\text{ cm}^{-1}$ , korištenjem FT-IR spektroskopije.

#### 4. REZULTATI I DISKUSIJA

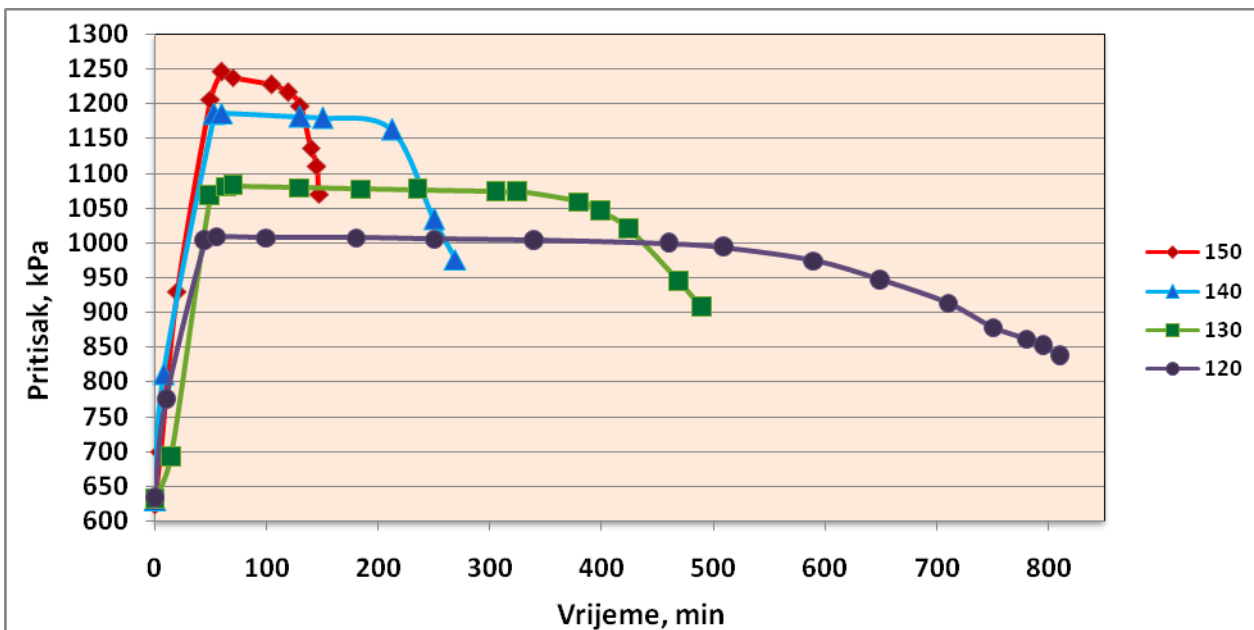
U tabelama 3 i 4 i na dijagramima 1-7 su prikazani rezultati ispitivanja.

Tabela 4. Vremena dobijena mjerenjem metodom ASTM D 2272, na različitim temperaturama

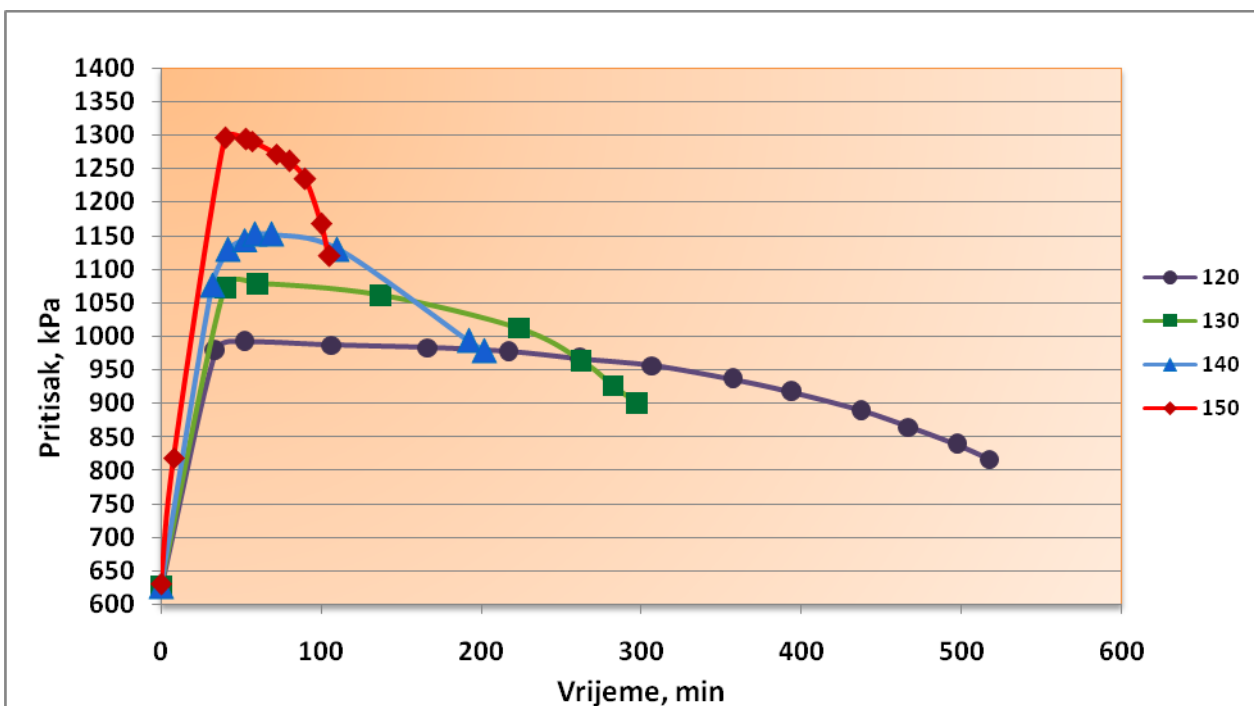
Temperatura	120	130	140	150
Vrijeme (min) Fenolni tip	837	485	269	145
Vrijeme (min) Aminski tip	517	297	202	105

Tabela 5. Osnovne fizičko-hemijske karakteristike uzorka nakon testa oksidacije

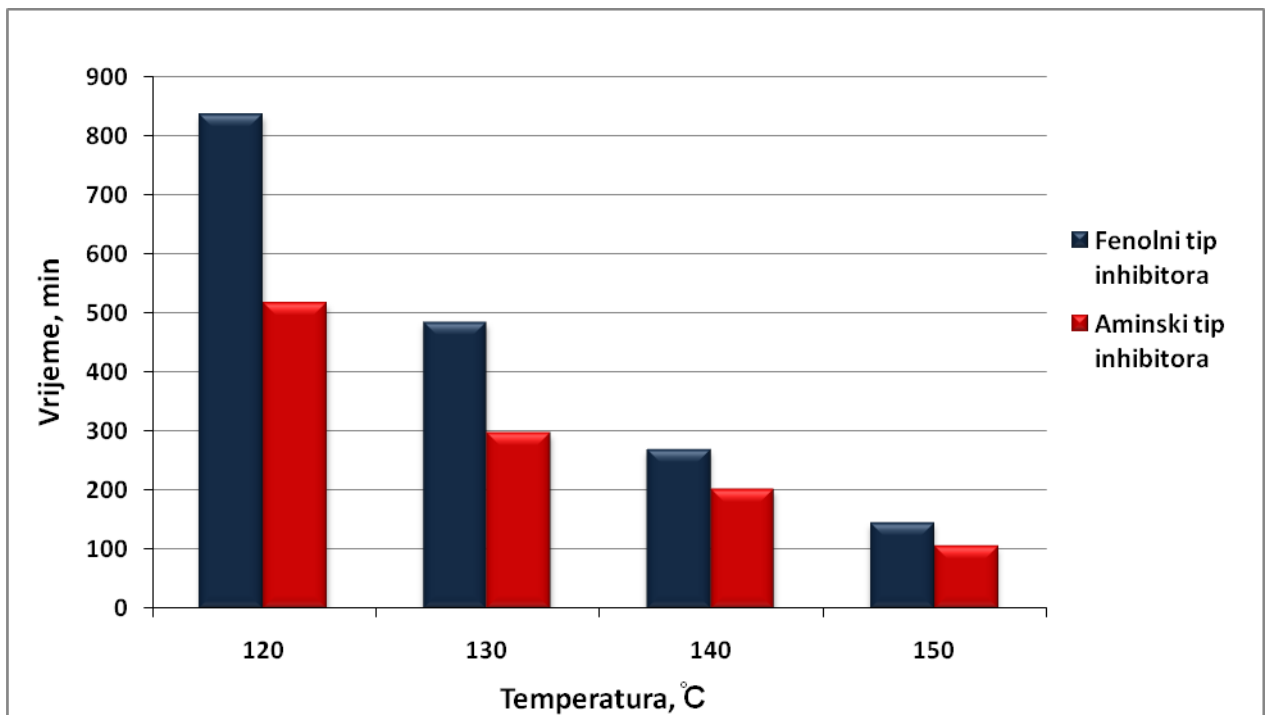
KARAKTERISTIKA	Uzorak na 120°C		Uzorak na 130°C		Uzorak na 140°C		Uzorak na 150°C	
	Fenolni	Aminski	Fenolni	Aminski	Fenolni	Aminski	Fenolni	Aminski
Viskoznost na 40°C	33,62	34,03	33,44	34,23	34,7	34,34	34,45	35,29
Viskoznost na 100°C	5,91	5,95	5,92	6,00	6,02	6,03	5,94	5,98
KBr	0,76	1,09	0,95	1,17	1,65	1,16	1,87	2,02
KBr (vode)	9,41	11,17	9,52	10,55	13,47	9,36	15,77	13,83
Oksidacija na $1710\text{ cm}^{-1}$	9,064	9,967	10,362	13,62	17,136	14,212	20,364	22,285



Dijagram 1. Oksidacione krive uzorka (fenolni inhibitor)



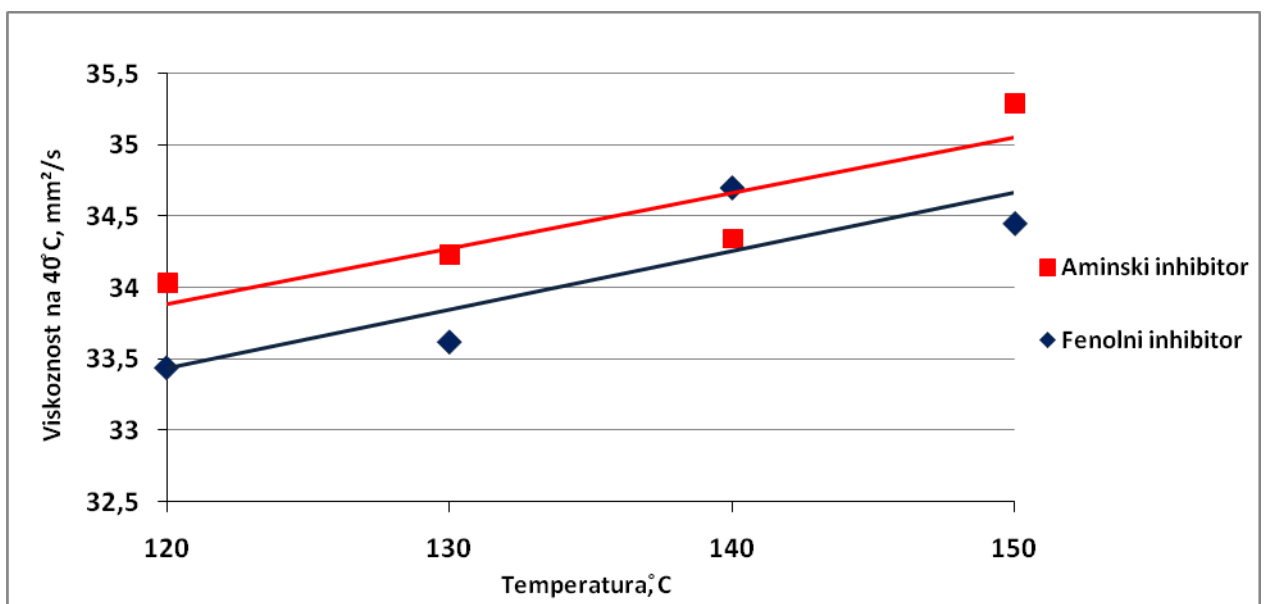
Dijagram 2. Oksidacione krive uzorka (aminski inhibitor)



Dijagram 3. Uticaj temperature na skraćenje životnog vijeka ulja

Na osnovu rezultata prikazanih na dijagramima 1, 2 i 3, može se konstatovati da sa povećanjem temperature dolazi do značajnog smanjenja indukcionog perioda. U ispitivanom temperaturnom intervalu, ulje inhibirano fenolnim tipom aditiva je pokazalo puno bolje rezultate.

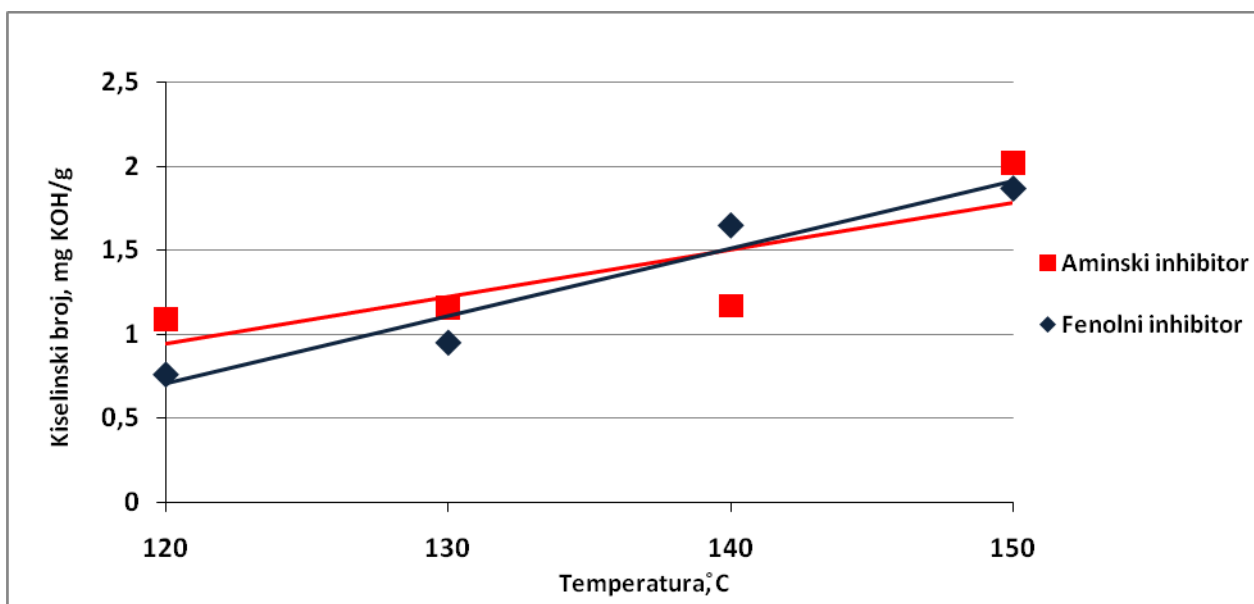
### Promjena viskoznosti



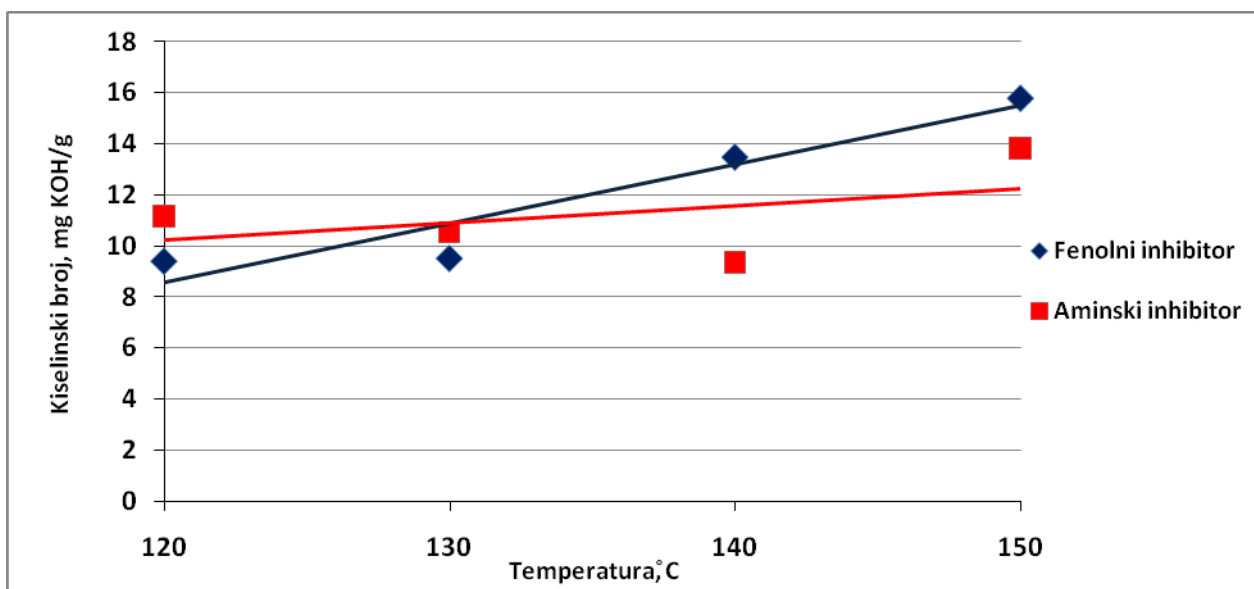
Dijagram 4. Uticaj temperature na viskoznost ulja na 40°C

Kod povećanja temperature dolazi do značajne promjene viskoznosti. Nastali produkti oksidacije i polimerizacije utiču na porast viskoznosti. Kod ulja sa aminskim tipom inhibitora dolazi do većeg ugušćenja ulja.

## Kiseli spojevi rastvorljivi u ulju i vodi



Dijagram 5. Uticaj temperature na porast kiselinskog broja ulja

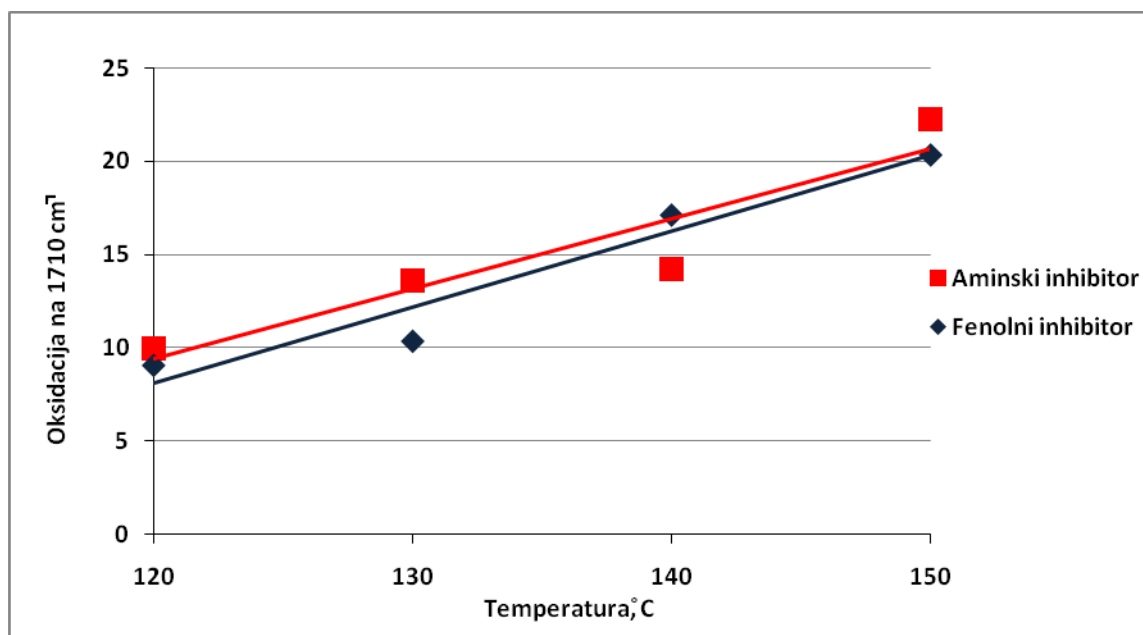


Dijagram 6. Uticaj temperature na porast kiselinskog broja vode

Rezultati promjena kiselinskog broja u ulju i vodi su prikazani na dijagramima 5 i 6. Očigledno je da povećanjem temperature nastaje veća količina kiselih produkata. Vrijednost KBr određenog u vodi u odnosu na ulje je značajno veća.



## Hemijske promjene



Dijagram 7. Hemijske promjene ulja iskazane IR apsorpcijom na 1710 cm<sup>-1</sup>

Sa porastom temperature (dijagram 7) dolazi do značajnog povećanja količine karbonilnih spojeva određenih pri talasnoj dužini od 1710 cm<sup>-1</sup>.

Na osnovu količine kiselih i karbonilnih spojeva ne može se utvrditi prednost korištenja bilo kojeg aditiva. Međutim, promjene perioda do dostizanja indukcionog perioda daju prednost fenolnom tipu aditiva korištenog kod ovih ispitivanja.

## 5. ZAKLJUČAK

- Sa povećanjem temperature dolazi do značajnog smanjenja indukcionog perioda ulja kod oba korištena inhibitora.
- Kod ispitivanja na višim temperaturama stvaraju se veće količine kiselih i karbonilnih spojeva.
- Sa povećanjem temperature dolazi do stvaranja veće količine kiselih i polimerizovanih spojeva koji utiču na ugušćenje ulja, odnosno porast viskoznosti.
- Sa povećanjem temperature dolazi do povećanja količine kiselina, kako onih rastvorljivih u vodi isto tako i kiselina rastvorljivih u ulju.
- U ispitivanom temperaturnom intervalu, bolje rezultate su pokazala ulja inhibirana aditivom fenolnog tipa.

## LITERATURA

1. Zamberlin I.; *Maziva i podmazivanje*, JUGOMA, Zagreb 1986, pp 211-248
2. Perić R. Sreten; *Savremene metode analize ulja u tehničkim sistemima*; Vojna akademija- Katedra vojnih mašinskih sistema, Beograd, 2009, pp 83-112
3. William R. Herguth, Phillips S.; *Comparison of common analytical techniques to voltammetric analysis of antioxidants in industrial lubricating oils*, Herughth Laboratories, Vallejo, 1994, pp 1-8
4. Neil Canter; *Use of antioxidants in automotive lubricants*; Tribology and lubricant technology, STLE, Illinois, 2008, pp 12-19
5. Thomas V. Liston; *Engine lubricat additives*; Chevron research and technology company, California, 1992, pp-389-397
6. Rac A., *Maziva i podmazivanje mašina*, Mašinski fakultet Beograd, 2007, pp 47-72

## POPIS DIJAGRAMA I TABELA

*Tabela 1. Strukture inhibitora oksidacije*

*Tabela 2. Osnovne karakteristike ulja korištenog za ispitivanje*

*Tabela 3. Osnovni parametri standardne metode ASTM D 2272*

*Tabela 4. Vremena dobijena mjerenjem metodom ASTM D 2272, na različitim temperaturama*

*Tabela 5. Osnovne fizičko-hemijske karakteristike uzorka nakon testa oksidacije*

*Dijagram 1. Oksidacione krive uzorka (fenolni inhibitor)*

*Dijagram 2. Oksidacione krive uzorka (aminski inhibitor)*

*Dijagram 3. Uticaj temperature na skraćenje životnog vijeka ulja*

*Dijagram 4. Uticaj temperature na viskoznost ulja na 40°C*

*Dijagram 5. Uticaj temperature na porast kiselinskog broja ulja*

*Dijagram 6. Uticaj temperature na porast kiselinskog broja vode*

*Dijagram 7. Hemijske promjene ulja iskazane IR apsorpcijom na 1710 cm<sup>-1</sup>*