

Agnieszka Skibińska, Magdalena Żółty

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

## Badanie możliwości modyfikacji stabilności termooksydacyjnej olejów bazowych

W artykule zostały przedstawione wyniki badań odporności na utlenianie wybranych olejów bazowych pochodzących z różnych grup według klasyfikacji API oraz olejów bazowych inhibitowanych wytypowanymi dodatkami przeciwutleniającymi. Oznaczenie stabilności termooksydacyjnej wykonano trzema metodami badawczymi: ASTM D2272, PN-C-04176 oraz metodą własną oceny wpływu ekspozycji na światło.

Słowa kluczowe: stabilność oksydacyjna, oleje bazowe, dodatki przeciwutleniające.

### Studying the opportunities for modifying thermooxidation stability of base oils

The article presents the results of the oxidation resistance of selected base oils from different groups according to the API classification as well as base oils inhibited by selected antioxidant additives. Determination of thermo-oxidative stability was done using three test methods: ASTM D2272, BS-C-04176, and by an own assessment method of the effects of exposure to light.

Key words: oxidation stability, base oils, antioxidants.

### Wprowadzenie

W latach dziewięćdziesiątych ubiegłego wieku American Petroleum Institute (API) opracował klasyfikację olejów bazowych, dzieląc je w zależności od właściwości fizykochemicznych (tablica 1) i technologii otrzymywania na 5 grup [1]:

- grupa I – klasyczne oleje mineralne wytwarzane z destylatów próżniowych z ropy naftowej, poddane rozpuszczalnikowym procesom technologicznym, tj.: rafinacji selektywnej, odparafinowaniu rozpuszczalnikowemu i hydrrafinacji,
- grupa II – oleje otrzymywane w wyniku zastosowania procesów wodorowych, hydrokrakingu lub hydrotreatingu, a następnie poddane procesowi odparafinowania (rozpuszczalnikowego bądź katalitycznego),
- grupa III – oleje często nazywane niekonwencjonalnymi (UCBOs – *unconventional base oils*) lub olejami o bardzo wysokim wskaźniku lepkości (VHVI – *very high viscosity index*); wytwarzane w procesach głębokiego hydrokrakingu destylatów próżniowych z ropy, katalitycznego odparafinowania i wykańczającego procesu hydrrafinacji oraz otrzymywane w procesie hydroizomeryzacji stałych węglowodorów n-parafinowych,
- grupa IV – oleje polialfaolefinowe (PAO), wytwarzane w procesach polimeryzacji,
- grupa V – obejmuje pozostałe oleje, tj.: oleje estrowe, oleje węglowodorowe: polibutenowe i alkiloaromatyczne, poliglikolowe, silikonowe, aryłowe i alkilowe estry fosforanowe, oleje naftenowe, oleje roślinne.

W związku z wprowadzeniem na rynek olejów bazowych wytwarzanych bardziej nowoczesnymi metodami podział ten uległ nieformalnemu poszerzeniu o podgrupy [2]:

- grupa I<sup>+</sup> – oleje o wysokiej zawartości siarki i niskiej zawartości węglowodorów nasyconych, wykazujące wyższy wskaźnik lepkości (w granicach 100÷105), niższą lepkość strukturalną w niskich temperaturach (metoda CCS) i niższą odparowalność według Noacka w porównaniu z olejami grupy I,
- grupa II<sup>+</sup> – oleje o wskaźniku lepkości 110÷120, charakteryzujące się poprawionymi właściwościami, takimi jak: lepkość strukturalna w niskich temperaturach (metoda CCS) i odparowalność według Noacka,
- grupa III<sup>+</sup> – oleje otrzymywane metodą *gas to liquid*

(proces GTL – hydroizomeryzacja syntetycznych parafin uzyskanych metodą Fischera–Tropscha), charakteryzujące się wskaźnikiem lepkości powyżej 140.

Podczas eksploatacji oleju, z powodu wpływu takich czynników jak podwyższona temperatura i ciśnienie, kontakt z tlenem atmosferycznym i katalityczne oddziaływanie metali, zachodzą w oleju niepożądane zmiany, tj. zmiana lepkości, temperatury płynięcia i zapłonu, wydzielanie osadów, szlamów, zwiększenie liczby kwasowej – co powoduje jego korozyjne oddziaływanie na smarowane elementy.

Stabilność termooksydacyjna, czyli odporność oleju na utlenianie, to zdolność oleju do zachowania składu, a więc chemicznej struktury składników, a tym samym właściwości fizykochemicznych i eksploatacyjnych. Na stabilność gotowych olejów smarowych ma wpływ nie tylko skład chemiczny olejów bazowych, ale również zawartość dodatków uszlachetniających, a zwłaszcza inhibitorów utlenienia.

Ocena stabilności termooksydacyjnej olejów pozwala scharakteryzować trwałość oleju smarowego w czasie pracy, w określonych warunkach temperaturowych, przy dostępie powietrza. Służy do oceny przydatności eksploatacyjnej oleju smarowego oraz do przewidywania okresów jego wymiany w urządzeniu.

Do oceny degradacji termooksydacyjnej olejów bazowych/smarowych stosowane są metody, które umożliwiają analizę zmian budowy chemicznej związków wchodzących w skład oleju przed i po procesie utleniania. Powszechnie wykorzystywane metody to: analiza spektralna w zakresie podczerwieni (IR) i ultrafioletu (UV), chromatografia żelowa, chromatografia gazowa połączona ze spektroskopią masową

(GC/MS) oraz metody magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR 13C). Przy ich pomocy można zidentyfikować różnorodne produkty utleniania węglowodorów.

Zbyt mała stabilność termooksydacyjna olejów bazowych wymaga wprowadzania dodatków hamujących procesy utleniania. Efektywność działania inhibitorów utlenienia zależy zarówno od chemicznego charakteru oleju bazowego, jak i warunków jego eksploatacji, rodzaju inhibitorów i mechanizmów ich działania. Antyutleniacze to rozpuszczalne w oleju organiczne i metaloorganiczne związki następujących typów [3, 11]: związki siarkowe, związki siarki i azotu, związki fosforowe, związki siarki i fosforu, aminy aromatyczne, związki fenolowe z zawadą przestrzenną, organiczne związki miedzi, związki boru i inne związki metaloorganiczne.

Fuchs [12] opracował koncepcję „optymalnej aromatyczności” olejów bazowych, synergicznego wpływu minimalnej zawartości związków aromatycznych przy optymalnym ich stosunku do zawartości związków siarki, jako inhibitorów utleniania. Teoria ta znalazła potwierdzenie zarówno w przypadku konwencjonalnych (oleje grupy I według API), jak i niekonwencjonalnych (oleje grupy II i III według API) olejów mineralnych.

Oleje konwencjonalne (oleje grupy I według API) ze względu na stosunkowo dużą zawartość siarki wykazują zadowalającą odporność na utlenianie, która w oleju inhibitowanym (dodatkiem AO) ulega pewnemu polepszeniu. Z kolei odporność na utlenianie olejów z procesów wodorowych (oleje grupy II i III według API) ze względu na bardzo małą zawartość siarki jest bardzo słaba, natomiast po zainhibowaniu wzrasta, osiągając bardzo wysoki poziom [2].

Tablica 1. Klasyfikacja olejów bazowych według API

Nr grupy	Zawartość siarki [% (m/m)]		Zawartość węglowodorów nasyconych według ASTM D2007 [% (m/m)]	Wskaźnik lepkości
I	większa niż 0,03	i/lub	poniżej 90	80÷119
II	mniejsza lub równa 0,03	i	90 i więcej	80÷119
III	mniejsza lub równa 0,03	i	90 i więcej	120 i większy
IV	Polialfaolefiny			
V	Pozostałe oleje bazowe, niezaklasyfikowane do grup I–IV			

### Metodyka badań

W niniejszej pracy badawczej wykorzystano trzy metody oceny odporności na utlenianie: według normy ASTM D2272, PN-C-04176 oraz metodę własną oceniającą wpływ ekspozycji na światło.

Metoda ASTM D2272 (test RPVOT lub RBOT) służy do badania odporności na utlenianie olejów w cienkiej warstwie

z wirującą bombą. Określoną ilość badanej próbki oleju w obecności katalizatora miedzianego oraz wody zamyka się w naczyniu szklanym, które następnie umieszcza się w naczyniu ciśnieniowym ze stali nierdzewnej napełnianym tlenem do odpowiedniego ciśnienia. Tak przygotowane naczynie trafia do łaźni olejowej utrzymującej stałą temperaturę

na poziomie  $150^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ . Zakończenie badania następuje w momencie, kiedy ciśnienie wewnątrz naczynia spadnie o więcej niż 175 kPa poniżej ciśnienia maksymalnego. Liczba minut wymagana do osiągnięcia charakterystycznego spadku ciśnienia wskazanego przez manometr stanowi miarę odporności badanej próbki na utlenianie [14].

Metoda ASTM D7098 (test TFOUT) jest stosowana do badania odporności na utlenianie produktów naftowych. Badanie przeprowadza się w temperaturze  $160^{\circ}\text{C}$  w naczyniu ciśnieniowym w atmosferze tlenu. Badana próbka mieszana jest z płynnym pakietem katalizatorów zawierającym metale (tj.: ołów, żelazo, mangan, cyna), katalizatorem paliwowym i wodą w celu odzwierciedlenia warunków eksploatacyjnych. Mieszanina ta zostaje umieszczona w zamkniętym naczyniu szklanym, a następnie w naczyniu ciśnieniowym ze stali nierdzewnej napełnianym tlenem do odpowiedniego ciśnienia. Tak przygotowane naczynie ciśnieniowe zanurza się w łaźni olejowej w temperaturze  $160^{\circ}\text{C} \pm 0,3^{\circ}\text{C}$ . Wynikiem badania jest czas od momentu maksymalnego ciśnienia do chwili jego gwałtownego spadku, oznaczony jako punkt przecięcia stycznych do linii ciśnienia 20 minut przed punktem krytycznym i linii po gwałtownym spadku ciśnienia [13].

Przedmiotem normy PN-C-04176 jest badanie odporności na utlenianie olejów bez dodatków, w warunkach podwyższonej

temperatury, przy przepływie powietrza i bez użycia katalizatora. Zasada metody polega na utlenianiu badanego oleju i obliczeniu stosunku lepkości kinematycznej w temperaturze  $40^{\circ}\text{C}$  oleju utlenionego i oleju przed utlenianiem oraz różnicy między pozostałością po koksowaniu oleju utlenionego i oleju przed utlenianiem. Badanie należy rozpocząć od oznaczenia lepkości kinematycznej w  $40^{\circ}\text{C}$  oraz pozostałości po koksowaniu badanego oleju przed utlenianiem. Następnie olej w temperaturze  $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$  zamykany jest w probówce z korkiem z umieszczoną w nim rurką doprowadzającą powietrze. Kiedy temperatura w łaźni olejowej osiągnie  $200^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ , należy rozpocząć przepuszczanie powietrza przez badany olej, regulując natężenie przepływu tak, aby dla każdej próbki wynosiło ono  $15 \text{ dm}^3/\text{h} \pm 0,25 \text{ dm}^3/\text{h}$ . Po 6 godzinach przepuszczania powietrza probówkę z olejem należy wyjąć z łaźni i pozostawić w temperaturze  $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$  na 12 do 18 godzin. Po tym czasie należy powtórzyć utlenianie oleju, postępując jak poprzednio. Po zakończeniu drugiego etapu utleniania probówkę należy wyjąć z łaźni i pozostawić w temperaturze  $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$  do ochłodzenia. Po 15 godzinach, lecz nie dłużej niż po 30 godzinach od zakończenia drugiego etapu utleniania, należy oznaczyć z oleju poddanego procesowi utleniania lepkość kinematyczną w temperaturze  $40^{\circ}\text{C}$  oraz pozostałość po koksowaniu [15].

### Oleje bazowe oraz inhibitory utleniania

W pracy zostały wykorzystane oleje bazowe z grup I, I<sup>+</sup>, II, III, IV i V według API, wszystkie w klasie lepkości ISO VG 32, oraz inhibitory utleniania typu fenolowego (A i C), aminowy (B)

i fenolowo-aminowy (D). Istotne parametry fizykochemiczne olejów bazowych zebrano w tablicy 2, natomiast charakterystykę inhibitorów utleniania przedstawiono w tablicy 3.

Tablica 2. Właściwości olejów bazowych

Właściwości	Metoda badawcza	Jednostka	Oleje bazowe					
			I	I <sup>+</sup>	II	III	IV	V
Gęstość w temp. $15^{\circ}\text{C}$	PN-EN ISO 12185	$\text{g}/\text{cm}^3$	0,865	0,865	0,860	0,839	0,827	0,829
Lepkość kinematyczna w temp. $40^{\circ}\text{C}$	PN-EN ISO 3104	$\text{mm}^2/\text{s}$	34,95	33,90	33,96	26,32	31,57	30,01
Lepkość kinematyczna w temp. $100^{\circ}\text{C}$		$\text{mm}^2/\text{s}$	5,633	5,722	5,698	5,207	5,978	6,065
Wskaźnik lepkości	PN-ISO 2909	–	106	110	110	132	138	147
Barwa	PN-ISO 2049	–	<1	<1	<1	–	–	–
Temperatura płynięcia	PN-ISO 3016	$^{\circ}\text{C}$	<–15	–12	<–12	–18	–68	–57
Zawartość siarki	PN-EN ISO 20884 PN-EN 8745 ASTM D3120	% (m/m)	0,4745	<0,01	<0,03	<0,01	–	–
Liczba kwasowa	PN-C-04049	$\text{mg KOH}/\text{g}$	0,011	0,010	0,012	0,007	0,004	0,002
Temperatura zapłonu COC	PN-EN ISO 2592	$^{\circ}\text{C}$	>210	220	>210	240	246	216
Skład grupowy węglowodorów – zawartość węglowodorów aromatycznych	ASTM D2007 IR IP 346	% (m/m)	19,3	<1,0	<5,0	–	–	–
Odparowalność Noacka $250^{\circ}\text{C}/1 \text{ h}$	DIN 51581	%	<15	12,0	<14,0	8,4	6,3	–

Tablica 3. Charakterystyka inhibitorów utleniania

Nazwa handlowa	A	B	C	D
Typ związku chemicznego	fenolowy	aminowy	fenolowy	mieszany fenolowo-aminowy
Wzór strukturalny				
Wzór sumaryczny	$C_{15}H_{24}O$ 2,6-di-tert-butyl-p-krezol (BHT)	$C_{12}H_{11}N$ benzenoamina, N-fenyl- styrenowana difenylamina	$C_{29}H_{44}O_2$ 2,2',6,6'-tetra- tert-butyl-4,4'- metylenodifenol	$C_{28}H_{43}N$ bis(4-(1,1,3,3-tetrame- tylobutylo)fenylo) amina, di-oktylenowana difenylamina
Właściwości:				
Wygląd w temp. 20°C ±5°C	proszek, barwa biała	ciecz, barwa żółta do brązowej	proszek, barwa żółta	granulki, barwa jasnobrązowa
Temperatura zapłonu [°C]	127	>230	>170	257
Temperatura topnienia [°C]	ok. 69	–	154	85
Gęstość w temp. 20°C [g/ml]	1,030	1,090	–	0,99
Lepkość kinematyczna w temp. 40°C [mm <sup>2</sup> /s]	–	ok. 700	–	–

### Badania laboratoryjne

Wykonano serię badań laboratoryjnych odporności na utlenianie zestawionych próbek technologicznych, które zostały sporządzone poprzez wprowadzenie do wytypowanych olejów bazowych po 0,5% (m/m) inhibitora utleniania. Całość mieszano w temperaturze od 50°C do 60°C w czasie 30 minut w celu całkowitego rozpuszczenia dodatku. Skład przygotowanych próbek przedstawiono w tablicy 4. Wyniki badań zaprezentowano na rysunkach od 1 do 5.

Tablica 4. Skład próbek

Skład próbek	I	I <sup>+</sup>	II	III	IV	V
100% olej bazowy	Pr.1	Pr.2	Pr.3	Pr.4	Pr.5	Pr.6
99,5% olej bazowy 0,5% Additin RC 7110	Pr.7	Pr.8	Pr.9	Pr.10	Pr.11	Pr.12
99,5% olej bazowy 0,5% Additin RC 7135	Pr.13	Pr.14	Pr.15	Pr.16	Pr.17	Pr.18
99,5% olej bazowy 0,5% Ethanox 4702	Pr.19	Pr.20	Pr.21	Pr.22	Pr.23	Pr.24
99,5% olej bazowy 0,5% Luvomaxx ODPA	Pr.25	Pr.26	Pr.27	Pr.28	Pr.29	Pr.30

### Wyniki badań i ich dyskusja

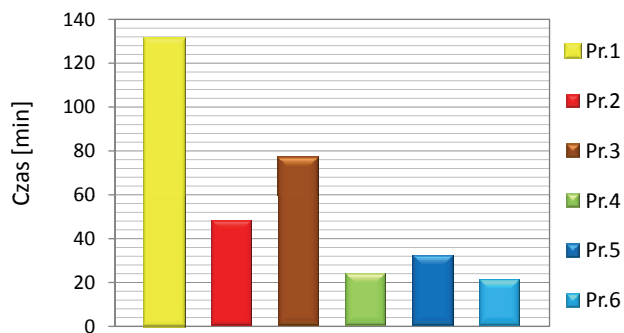
#### Badanie odporności na utlenianie metodą ASTM D2272

Wykonano badania odporności na utlenianie olejów bazowych oraz zestawionych próbek inhibitowanych odpowiednimi przeciwutleniaczami.

Spośród przebadanych próbek olejów bazowych najwyższą odpornością na utlenianie według normy ASTM D2272

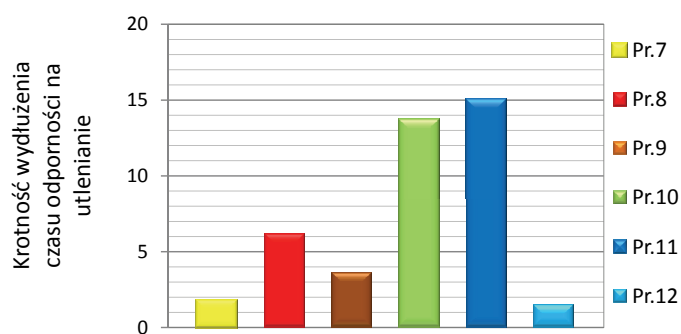
charakteryzuje się olej z grupy I, natomiast najniższą – oleje z grup V oraz III (rysunek 1).

Największą stabilnością termooksydacyjną w obecności fenolowego inhibitora utleniania A, typu butylo-p-krezol, wykazały się oleje z grup IV i III, w przypadku których oznaczono kilkunastokrotny jej wzrost w stosunku do oleju bazowego. Najmniejszą poprawę stabilności termooksydacyj-



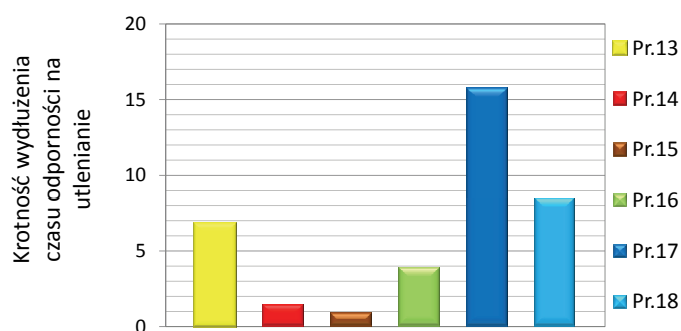
Rys. 1. Odporność na utlenianie olejów bazowych według ASTM D2272

nej uzyskano dla oleju z grupy V (około 1,5-krotny wzrost) oraz olejów z grup I<sup>+</sup>, II i III, które wykazały 2–3-krotnie większą odporność w stosunku do oleju grupy I (rysunek 2).



Rys. 2. Wzrost odporności na utlenianie według ASTM D2272 olejów inhibitowanych dodatkiem A

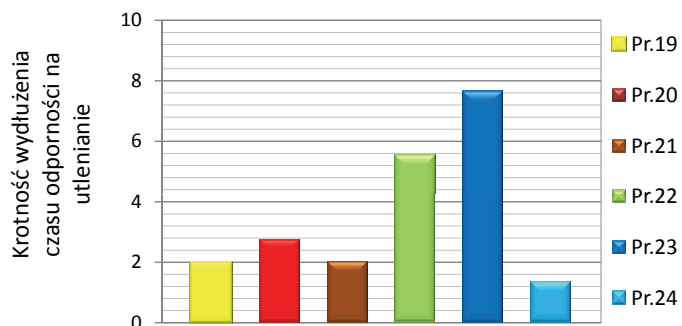
W grupie próbek zestawionych na bazie aminowego inhibitora utleniania B typu difenyloamina największą poprawę stabilności termooksydacyjnej osiągnięto dla oleju z grupy IV (około 16-krotny wzrost w stosunku do oleju bazowego), natomiast najmniejszą dla olejów z grup I<sup>+</sup> i II (rysunek 3).



Rys. 3. Wzrost odporności na utlenianie według ASTM D2272 olejów inhibitowanych dodatkiem B

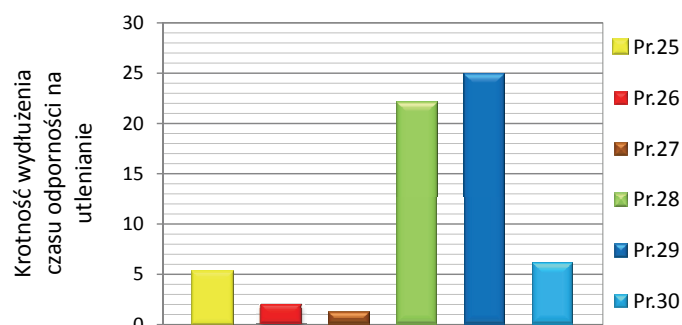
W przypadku próbek zawierających fenolowy inhibitor C największą, kilkukrotną poprawę stabilności termooksydacyjnej wykazały oleje z grup III i IV, natomiast nie zaobserwowano jej dla oleju z grupy V. Zainhibitowany olej

z grupy IV miał 4-krotnie większą odporność na utlenianie niż zainhibitowany olej grupy I (rysunek 4).



Rys. 4. Wzrost odporności na utlenianie według ASTM D2272 olejów inhibitowanych dodatkiem C

Największa poprawa stabilności termooksydacyjnej w obecności fenolowo-aminowego inhibitora utleniania D (dioktylowanej difenyloaminy) nastąpiła w przypadku olejów z grup III i IV (dwudziestokilkukrotny wzrost w stosunku do oleju bazowego). Najmniejszą poprawę w porównaniu do oleju bazowego uzyskano dla olejów z grup I<sup>+</sup> oraz II. Zainhibitowany olej grupy IV wykazał 5-krotnie większą odporność na utlenianie niż zainhibitowany olej z grupy I (rysunek 5).

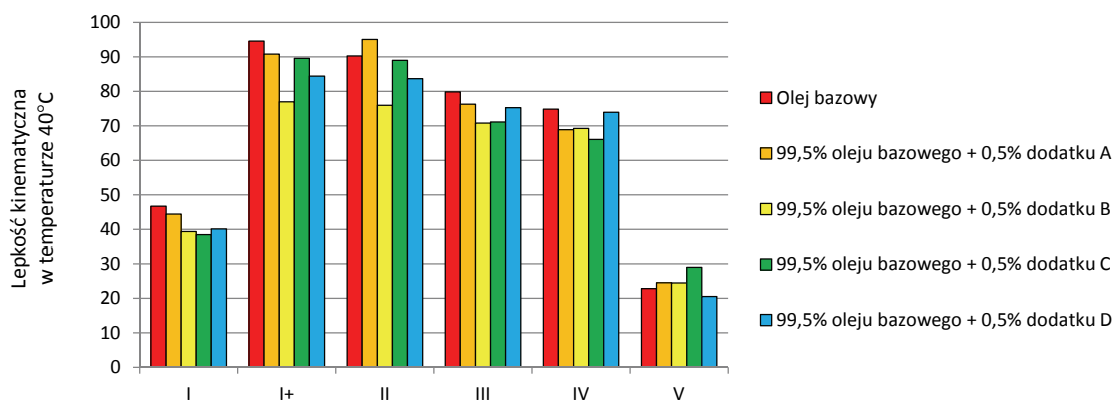


Rys. 5. Wzrost odporności na utlenianie według ASTM D2272 olejów inhibitowanych dodatkiem D

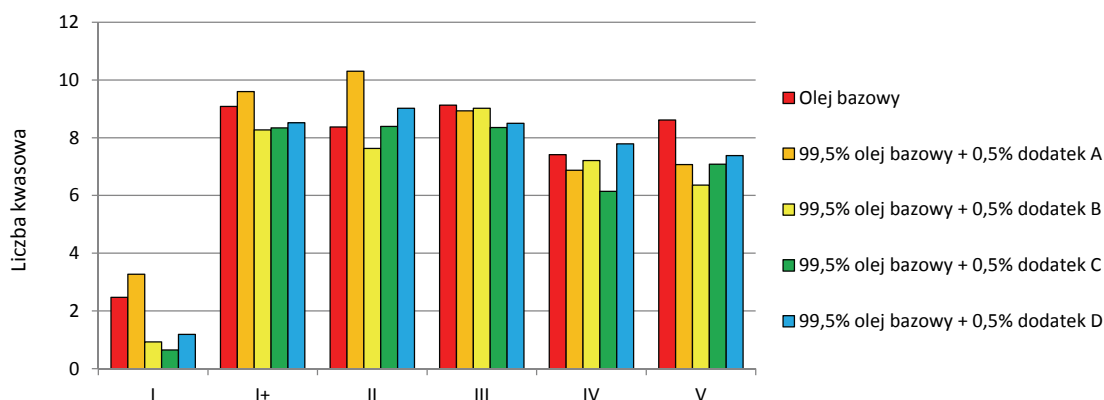
Porównując wyniki poprawy stabilności termooksydacyjnej badanych próbek olejów, można stwierdzić, że najskuteczniejszym inhibitorem utleniania dla olejów z poszczególnych grup okazały się: I – dodatek aminowy typu difenyloamina, I<sup>+</sup> – dodatek fenolowy typu butylo-p-krezol, II – dodatek fenolowy typu butylo-p-krezol, III – dodatek fenolowo-aminowy typu oktylowana difenyloamina, IV – dodatek fenolowo-aminowy typu oktylowana difenyloamina, V – dodatek aminowy typu difenyloamina.

#### **Badanie odporności na utlenianie metodą PN-C-04176**

Najlepszą odpornością na utlenianie oznaczoną metodą PN-C-04176 – ze względu na najmniejsze zmiany badanych



Rys. 6. Zmiana lepkości kinematycznej w temperaturze 40°C po utlenianiu olejów według PN-C-04176



Rys. 7. Zmiana liczby kwasowej po utlenianiu olejów według PN-C-04176

parametrów, czyli lepkości kinematycznej w temperaturze 40°C i liczby kwasowej – charakteryzuje się olej z grupy I. Najmniejszą zmianę lepkości wykazał olej z grupy V, niestety po procesie utleniania bardzo wzrosła jego liczba kwasowa (tablica 5).

Spośród olejów inhibitowanych fenolowym dodatkiem A typu BHT najlepszą odpornością na utlenianie oznaczoną metodą PN-C-04176 – ze względu na najmniejsze zmiany badanych parametrów, czyli lepkości kinematycznej w temperaturze 40°C i liczby kwasowej – charakteryzuje się olej

Tablica 5. Odporność na utlenianie olejów bazowych według PN-C-04176

Nr próbki		Pr.1	Pr.2	Pr.3	Pr.4	Pr.5	Pr.6
100% olej bazowy		I	I+	II	III	IV	V
Wygląd	przed utlenianiem	żółty, jasny, klarowny	żółty, jasny, klarowny	żółty, jasny, klarowny	bezbarwny	bezbarwny	bezbarwny
	po utlenianiu	ciemny brąz, mętny, ciemny osad na dnie	brąz, klarowny	brąz, klarowny	pomarańcz-jasny brąz, klarowny	pomarańcz-jasny brąz, klarowny	pomarańcz-jasny brąz, klarowny
Lepkość kinematyczna w temp. 40°C [mm <sup>2</sup> /s]	przed utlenianiem	34,95	33,90	33,96	26,32	31,57	30,01
	po utlenianiu	46,71	94,57	90,28	79,86	74,87	22,79
Zmiana lepkości (po utlenianiu / przed utlenianiem)		1,34	2,79	2,66	3,03	2,37	0,76
Liczba kwasowa [mg KOH/g]	przed utlenianiem	0,011	0,010	0,012	0,007	0,004	0,002
	po utlenianiu	2,47	9,08	8,37	9,13	7,41	8,61
Zmiana liczby kwasowej (po utlenianiu / przed utlenianiem)		2,459	9,070	8,360	9,120	7,406	8,608

z grupy I. Najmniejszą zmianę lepkości wykazał olej z grupy V, niestety po utlenianiu znacząco wzrosła jego liczba kwasowa (tablica 6).

W grupie olejów inhibitowanych aminowym dodatkiem B typu difenylamina najlepszą odpornością na utlenianie oznaczoną metodą PN-C-04176 – ze względu na najmniejsze zmiany badanych parametrów, czyli lepkości kinematycznej w temperaturze 40°C i liczby kwasowej – charakteryzuje się olej z grupy I. Najmniejszą zmianę lepkości wykazał olej z grupy V, niestety po utlenianiu znacząco wzrosła jego liczba kwasowa (tablica 7).

Spośród olejów inhibitowanych rozgałęzionym fenolowym dodatkiem C najlepszą odpornością na utlenianie oznaczoną metodą PN-C-04176 – ze względu na najmniejsze zmiany badanych parametrów, czyli lepkości kinematycznej

w temperaturze 40°C i liczby kwasowej – charakteryzuje się olej z grupy I. Najmniejszą zmianę lepkości wykazał olej z grupy V, niestety po utlenianiu znacząco wzrosła jego liczba kwasowa (tablica 8).

Spośród olejów inhibitowanych fenolowo-aminowym dodatkiem D typu dioktylowana fenyloamina najlepszą odpornością na utlenianie oznaczoną metodą PN-C-04176 – ze względu na najmniejsze zmiany badanych parametrów, czyli lepkości kinematycznej w temperaturze 40°C i liczby kwasowej – charakteryzuje się olej z grupy I. Najmniejszą zmianę lepkości wykazał olej z grupy V, niestety po utlenianiu znacząco wzrosła jego liczba kwasowa (tablica 9).

Najmniejszą zmianą lepkości kinematycznej w temperaturze 40°C po utlenianiu olejów metodą PN-C-04176 charakteryzują się oleje z grup I oraz V. Na podstawie tego parametru

Tablica 6. Odporność na utlenianie olejów bazowych inhibitowanych dodatkiem A według PN-C-04176

Nr próbki		Pr.7	Pr.8	Pr.9	Pr.10	Pr.11	Pr.12
99,5% oleju bazowego + 0,5% dodatku A		I	I <sup>+</sup>	II	III	IV	V
Wygląd	przed utlenianiem	żółty, jasny, klarowny	żółty, jasny, klarowny	żółty, jasny, klarowny	bezbarwny	bezbarwny	bezbarwny
	po utlenianiu	ciemny brąz, mętny, ciemny osad na dnie	brąz, klarowny	brąz, klarowny	jasny brąz, klarowny	pomarańcz-jasny brąz, klarowny	jasny brąz, klarowny
Lepkość kinematyczna w temp. 40°C [mm <sup>2</sup> /s]	przed utlenianiem	34,90	33,61	33,67	26,13	31,39	29,99
	po utlenianiu	44,42	90,82	95,03	76,30	68,91	24,49
Zmiana lepkości (po utlenianiu / przed utlenianiem)		1,27	2,70	2,82	2,92	2,20	0,82
Liczba kwasowa [mg KOH/g]	przed utlenianiem	0,49	0,47	1,28	0,13	0,14	0,17
	po utlenianiu	3,27	9,60	10,30	8,93	6,87	7,07
Zmiana liczby kwasowej (po utlenianiu / przed utlenianiem)		2,78	9,13	9,02	8,80	6,73	6,90

Tablica 7. Odporność na utlenianie olejów bazowych inhibitowanych dodatkiem B według PN-C-04176

Nr próbki		Pr.13	Pr.14	Pr.15	Pr.16	Pr.17	Pr.18
99,5% oleju bazowego + 0,5% dodatku B		I	I <sup>+</sup>	II	III	IV	V
Wygląd	przed utlenianiem	żółty, jasny, klarowny	żółty, jasny, klarowny	żółty, jasny, klarowny	bezbarwny	bezbarwny	bezbarwny
	po utlenianiu	ciemny brąz, klarowny	ciemny brąz, klarowny	ciemny brąz, klarowny	jasny brąz, klarowny	jasny brąz, klarowny	jasny brąz, klarowny
Lepkość kinematyczna w temp. 40°C [mm <sup>2</sup> /s]	przed utlenianiem	34,92	33,81	33,82	26,35	31,59	30,38
	po utlenianiu	39,41	76,97	75,94	70,81	69,25	24,45
Zmiana lepkości (po utlenianiu / przed utlenianiem)		1,13	2,28	2,25	2,69	2,19	0,80
Liczba kwasowa [mg KOH/g]	przed utlenianiem	0,22	0,16	0,14	0,14	0,15	0,08
	po utlenianiu	0,93	8,27	7,63	9,02	7,21	6,36
Zmiana liczby kwasowej (po utlenianiu / przed utlenianiem)		0,71	8,11	7,49	8,88	7,06	6,28

Tablica 8. Odporność na utlenianie olejów bazowych inhibitowanych dodatkiem C według PN-C-04176

Nr próbki		Pr.19	Pr.20	Pr.21	Pr.22	Pr.23	Pr.24
99,5% oleju bazowego + 0,5% dodatku C		I	I <sup>+</sup>	II	III	IV	V
Wygląd	przed utlenianiem	żółty, jasny, klarowny	żółty, jasny, klarowny	żółty, jasny, klarowny	bezbarwny	bezbarwny	bezbarwny
	po utlenianiu	ciemny brąz, klarowny	ciemny brąz, klarowny	ciemny brąz, klarowny	pomarańcz-jasny brąz, klarowny	pomarańcz-jasny brąz, klarowny	jasny brąz, klarowny
Lepkość kinematyczna w temp. 40°C [mm <sup>2</sup> /s]	przed utlenianiem	35,29	34,19	34,12	26,47	31,79	30,40
	po utlenianiu	38,49	89,59	89,01	71,10	66,05	28,98
Zmiana lepkości (po utlenianiu / przed utlenianiem)		1,09	2,62	2,61	2,69	2,08	0,95
Liczba kwasowa [mg KOH/g]	przed utlenianiem	0,15	0,16	0,11	0,13	0,13	0,06
	po utlenianiu	0,65	8,34	8,39	8,35	6,14	7,08
Zmiana liczby kwasowej (po utlenianiu / przed utlenianiem)		0,50	8,18	8,28	8,22	6,01	7,02

Tablica 9. Odporność na utlenianie olejów bazowych inhibitowanych dodatkiem D według PN-C-04176

Nr próbki		Pr.25	Pr.26	Pr.27	Pr.28	Pr.29	Pr.30
99,5% oleju bazowego + 0,5% dodatku D		I	I <sup>+</sup>	II	III	IV	V
Wygląd	przed utlenianiem	żółty, jasny, klarowny	żółty, jasny, klarowny	żółty, jasny, klarowny	bezbarwny	bezbarwny	bezbarwny
	po utlenianiu	ciemny brąz, klarowny	ciemny brąz, klarowny	ciemny brąz, klarowny	jasny brąz, klarowny	pomarańcz-jasny brąz, klarowny	pomarańcz-jasny brąz, klarowny
Lepkość kinematyczna w temp. 40°C [mm <sup>2</sup> /s]	przed utlenianiem	35,36	34,13	34,02	26,44	31,69	30,39
	po utlenianiu	40,15	84,44	83,68	75,26	73,92	20,51
Zmiana lepkości (po utlenianiu / przed utlenianiem)		1,14	2,47	2,46	2,85	2,33	0,67
Liczba kwasowa [mg KOH/g]	przed utlenianiem	0,16	0,10	0,15	0,17	0,15	0,07
	po utlenianiu	1,19	8,52	9,02	8,50	7,79	7,38
Zmiana liczby kwasowej (po utlenianiu / przed utlenianiem)		1,03	8,42	8,87	8,33	7,64	7,31

nie można wskazać najskuteczniejszego inhibitora utlenienia spośród grupy badanych dodatków.

Najmniejszym wzrostem liczby kwasowej po utlenianiu olejów metodą PN-C-04176 cechuje się olej z grupy I. Na podstawie zmiany liczby kwasowej nie można wskazać najefektywniejszego inhibitora utlenienia z grupy badanych dodatków, jednak można stwierdzić, że dla olejów z grup I oraz I<sup>+</sup> najmniej skutecznym okazał się fenolowy dodatek typu butylo-p-krezol.

**Badanie odporności na utlenianie metodą ekspozycji na światło**

Przeprowadzono obserwację zmian barwy olejów bazowych grup I–V według API oraz olejów bazowych zain-

hibitowanych ustalonym poziomem dozowania dodatków przeciwutleniających.

Do oceny skuteczności działania dodatków antyutleniających wykorzystano badania według metodyki własnej – obserwację zmian barwy próbki o objętości 100 ml, przechowywanej w zamkniętej szklanej butelce wypełnionej po brzegi (minimalny kontakt z powietrzem), podczas ekspozycji na światło słoneczne w temperaturze 25°C przez 5 miesięcy.

Wykonano zdjęcia olejów po zestawieniu próbek oraz po zakończeniu obserwacji. W tablicy 10 umieszczono wybrane fragmenty zdjęć – tak dobrane, by przedstawiały barwę oleju i osad na dnie.

W przypadku olejów bazowych nieinhibitowanych w badaniu odporności na utlenianie metodą ekspozycji na światło










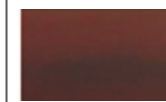



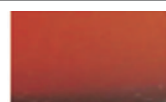
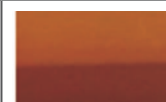


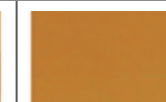
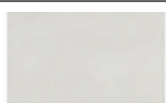
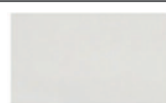

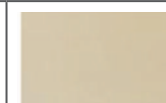
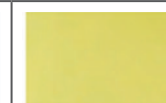
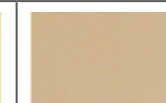
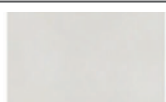
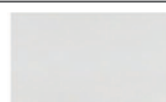
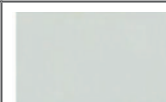

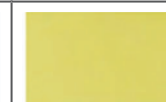
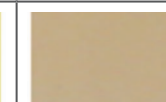
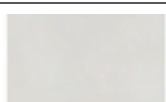
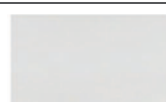

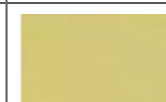
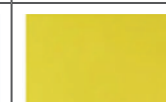



brakiem zmian barwy charakteryzują się oleje z grup III, IV oraz V – świadczy to o ich wysokiej odporności na utlenianie. Niewielkie pociemnienie zaobserwowano dla oleju z grupy I – wskazuje to na dość dobrą stabilność oksydacyjną. Pociemnienie próbek wraz z pojawieniem się brązowego osadu zaobserwowano dla olejów z grup I<sup>+</sup>, II oraz III – dowodzi to braku stabilności oksydacyjnej.

W badaniu odporności na utlenianie metodą ekspozycji na światło olejów bazowych inhibitowanych uzyskano następujące wyniki:

- dla olejów z grup I i I<sup>+</sup> najmniejszą zmianę barwy zaobserwowano w przypadku próbek inhibitowanych rozgałęzionym dodatkiem fenolowym oraz dodatkiem fenolowo-aminowym,
- dla olejów z grupy II najmniejszą zmianę barwy zaobserwowano w przypadku próbki inhibitowanej dodatkiem fenolowo-aminowym,
- dla olejów z grup III, IV oraz V dodatek fenolowego inhibitora utlenienia typu butylo-p-krezol powoduje najmniejsze zmiany barwy olejów.

Tablica 10. Zmiana barwy olejów po ekspozycji na światło

Grupa według API	Wygląd olejów przed badaniem	Wygląd olejów po badaniu				
		bez dodatku	dodatek A	dodatek B	dodatek C	dodatek D
Grupa I						
Grupa I <sup>+</sup>						
Grupa II						
Grupa III*						
Grupa IV*						
Grupa V*						

\*Oleje grup III–V – bezbarwne, przezroczyste; niebieskawe zabarwienie pochodzi od tła, na którym wykonano zdjęcia.

## Wnioski

Stabilność termooksydacyjną olejów bazowych można modyfikować poprzez wprowadzenie inhibitorów utleniania. Doboru najskuteczniejszego antyutleniacza należy dokonywać każdorazowo do konkretnej próbki oleju bazowego na podstawie przeprowadzonych badań odporności na utlenianie. Nie można jednoznacznie określić skuteczności działania dodatków antyutleniających o konkretnym charakterze chemicznym dla poszczególnych grup olejów bazowych.

W niniejszej pracy badawczej nie udało się ustalić korelacji między wynikami badań odporności na utlenianie otrzymanymi różnymi metodami badawczymi. Wyniki uzyskane metodą PN-C-04176 wskazują, że oleje grupy I według API są bardziej stabilne termooksydacyjnie niż oleje grup wyższych.

Z kolei według metody ASTM D2272 oleje grup I i II cechuje większa stabilność termooksydacyjna niż oleje grup wyższych, natomiast w grupach od II do V wyraźniej można zaobserwować wpływ antyutleniaczy na stabilność oleju.

Wysokie parametry badań odporności na utlenianie uzyskane metodami badawczymi nie do końca przekładają się na stabilność oleju i jego odporność na działanie promieni UV. Oleje grup IV–V oraz z grupy III mimo słabszych wyników odporności na utlenianie uzyskanych metodą ASTM D2272 są stabilne, nie ciemnieją tak szybko, nie tworzy się osad. Wygląd olejów grup I<sup>+</sup> i II mimo potwierdzonej wynikami odporności na utlenianie świadczy o tym, że oleje te nie są stabilne. Zainhibitowane (i niezainhibitowane) – pod wpływem światła

ciemnieją, tworzy się brązowy osad. Przy niskim poziomie zawartości siarki w oleju niezbędne jest jego inhibitowanie na jak najwcześniejszym etapie wytwarzania, tj. *on-line*, by zapobiec tworzeniu wolnych rodników rozpoczynających proces utleniania, zachodzący podczas magazynowania.

Prosimy cytować jako: Nafta-Gaz 2015, nr 5, s. 327–336

Artykuł nadesłano do Redakcji 21.11.2014 r. Zatwierdzono do druku 6.02.2015 r.

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt. *Badanie możliwości modyfikacji stabilności termooksydacyjnej olejów bazowych* – praca INiG – PIB na zlecenie MNiSW, nr arch.: TE-TO-4101-65/14, nr zlecenia: 0065/TE/TO/14.

## Literatura

- [1] API Publication 1509. 15<sup>st</sup> ed., April 2002.
- [2] Bartyzel A.: *Niekonwencjonalne oleje bazowe*. Nafta-Gaz 2008, nr 9, s. 619–627.
- [3] Beran E.: *Wpływ budowy chemicznej bazowych olejów smarowych na ich biodegradowalność i wybrane właściwości eksploatacyjne*. Prace Naukowe Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej, nr 5, Warszawa 2008.
- [4] Brad-Chem Ltd: *Technical Data Sheet*. 2011.
- [5] Cobb T. W., Gatto V. J., Moehle W. E., Schneller E. R.: *Oxidation Fundamentals and its Application to Turbine Oil Testing*. Journal of ASTM International 2006, vol. 3, issue 4.
- [6] Fitch J. C., Gebarin S.: *Sludge and Varnish in Turbine Systems*. Practicing Oil Analysis 2006, May/June.
- [7] Govender M.: *You're only as old as antioxidants say you are – Predicting the remaining useful life of your lubricant*. WearCheck Technical Bulletin 2009.
- [8] King Industries, Inc., Lubricant Additives Division: *Specialty Additives and Synthetic Base Oils for Industrial & Automotive Lubricants, Greases, Metalworking Fluids and Rust Preventives*. 2012.
- [9] Oleksiak S., Zolty M.: *Wybrane metody badań do monitoringu środków smarowych*. Nafta-Gaz 2012, nr 11, 834–841.
- [10] Rhein Chemie: *Additives*. Edition 06, 2006.
- [11] Rudnick L.: *Lubricant Additives Chemistry and Applications*. Second Edition, CRC Press 2008.
- [12] Von Fuchs G. H., Diamond H.: *Oxidation characteristics of lubricating oils*. Industrial & Engineering Chemistry 1942, vol. 34, no. 8, s. 927–937.

## Akty prawne i normatywne

- [13] ASTM D2272-11 *Standard Test Method for Oxidation Stability of Steam Turbine Oils by Rotating Pressure Vessel*.
- [14] ASTM D7098-08e1 *Standard Test Method for Oxidation Stability of Lubricants by Thin-Film Oxygen Uptake (TFOUT) Catalyst B*.
- [15] PN-C-04176:1980 *Przetwory naftowe – Badanie odporności na utlenianie olejów bez dodatków*.



Mgr inż. Agnieszka SKIBIŃSKA  
Asystent w Zakładzie Olejów, Środków Smarowych i Asfaltów.  
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy  
ul. Lubicz 25A  
31-503 Kraków  
E-mail: [agnieszka.skibinska@inig.pl](mailto:agnieszka.skibinska@inig.pl)



Mgr inż. Magdalena ŻÓŁTY  
Specjalista badawczo-techniczny w Zakładzie Oceny Właściwości Eksploatacyjnych; kierownik Laboratorium Badań Właściwości Użytkowych.  
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy  
ul. Lubicz 25A, 31-503 Kraków  
E-mail: [zolty@inig.pl](mailto:zolty@inig.pl)