

Anna Bartyzel

Institut Nafty i Gazu

Syntetyczne oleje bazowe – oleje polialkenowe PIO

W artykule przedstawiono opis procesu technologicznego otrzymywania olejów bazowych PIO, porównano ich właściwości z cechami charakterystycznymi olejów syntetycznych PAO oraz przedstawiono kierunki zastosowania do formułacji nowoczesnych środków smarowych.

Słowa kluczowe: alkeny, syntetyczne oleje bazowe, oleje PIO.

Synthetic Base Oils – Polyinternal Olefins (PIOs)

This article describes the technological process for obtaining base oils PIO, their properties were compared with the characteristics of PAO synthetic oils and trends in the application of the formulation of modern lubricants were presented.

Key words: internal olefins, synthetic base stocks oils, Polyinternal Olefins, PIO.

W latach dziewięćdziesiątych XX wieku firmy Agip Petrol i EniChem Augusta [4] wprowadziły na rynek nowe syntetyczne oleje bazowe – PIO.

Surowcem startowym do produkcji olejów syntetycznych PIO są liniowe olefiny, w których wiązanie podwójne występuje wewnątrz całego łańcucha cząsteczki w różnym położeniu, w odróżnieniu od alfa-olefin stosowanych do produkcji oleju PAO, gdzie wiązanie podwójne jest tylko w pozycji 1,2. Ze względu na budowę, olefiny te w terminologii angielskiej nazywane są *internal olefins*, stąd nazwa olejów Polyinternal

Olefins. Proponuje się, z powodu trudności w tłumaczeniu tej nazwy na język polski, określenie tego typu olejów mianem: oleje polialkenowe PIO.

Oleje polialkenowe PIO rekomendowane są do formułacji wysokiej jakości półsyntetycznych i syntetycznych olejów silnikowych oraz do formułacji wysokiej jakości olejów przemysłowych. Właściwości olejów PIO nie odbiegają w istotny sposób od cech olejów polialfaolefinowych (PAO), które stosowane są od wielu lat do produkcji środków smarowych.

Proces otrzymywania syntetycznych olejów PIO

Olefiny liniowe (*internal olefins*) mogą być otrzymywane w procesie odwodornienia n-parafin (UOP PACOL-OLEX [2]) lub w procesie Shell Higer Olefins Process (SHOP), składającym się z trzech etapów: oligomeryzacji etylenu, izomeryzacji i metatezy [10].

Technologia produkcji olejów polialkenowych PIO, według opisu zamieszczonego w patencie EP 1 104 747 *Process for the preparation of oligomers of internal olefins* [5], składa się z kilku etapów.

- W etapie pierwszym prowadzony był proces oligomeryzacji olefin C_{13} – C_{14} , w temperaturze $5\div 35^{\circ}C$. Katalizatorami

procesu były nieorganiczne kwasy: kwas siarkowy(VI), kwas siarkowy(IV), kwas ortofosforowy(V) i/lub ich bezwodniki oraz trifluorek boru (BF_3) w fazie gazowej. Stosunek masowy $BF_3/100$ g olefin mieścił się w zakresie od 1,5 do 2,7, a ilość kwasu od 0,3 do 0,5 g na 100 g olefin. Produkt procesu oligomeryzacji składał się głównie z mieszaniny dimerów i trimerów, wyższych oligomerów było mniej niż $5\div 10\%$.

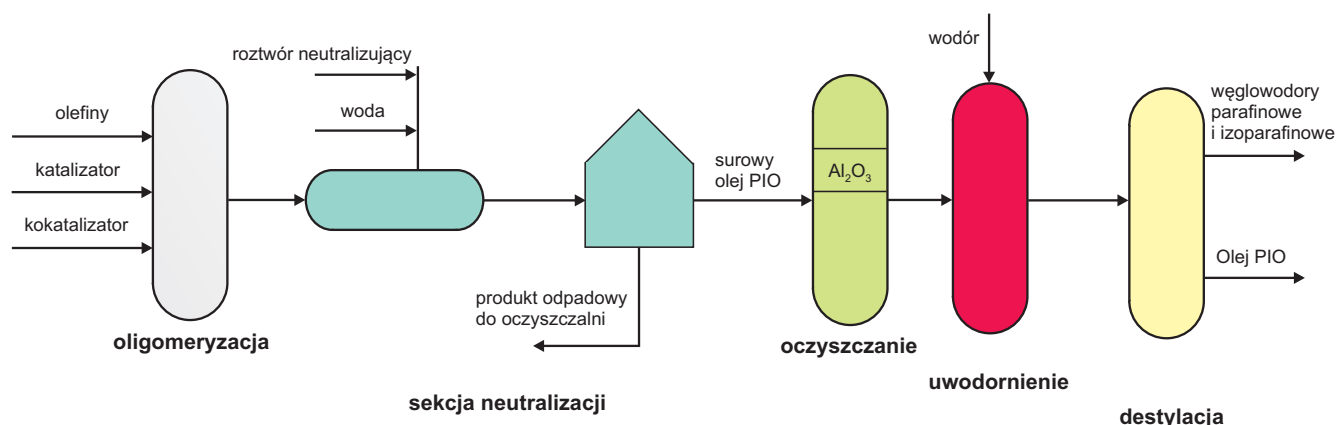
- Na zakończenie procesu oligomeryzacji surowe produkty reakcji były neutralizowane roztworem alkalicznym oraz myte wodą destylowaną o temperaturze $60^{\circ}C$. Następnie

- dochodziło do rozdziału faz: na fazę ciężką zawierającą zanieczyszczenia przesyłane do oczyszczalni ścieków oraz na tzw. fazę lekką, będącą „surowym olejem PIO” kierowanym do dalszej przeróbki.
- Surowy olej PIO poddawano procesowi uwodornienia na katalizatorze palladowym (Pd) lub niklowym (Ni), w temperaturze 150÷240°C, przy ciśnieniu wodoru od 0,98 do 3,92 MPa. Przed procesem uwodornienia nastąpiło oczyszczenie surowego oleju PIO z pozostałości fluoroków organicznych na złożu tlenku glinu, w celu ochrony katalizatora przed zatruciem oraz zabezpieczenia reaktora przed korodowaniem w strefie uwodornienia.

- Proces destylacji frakcjonującej był ostatnim etapem technologii produkcji olejów PIO. Produkt z procesu uwodornienia destylowano w celu usunięcia niepożądanych składników, będących ubocznymi produktami reakcji (tj. węglowodorów parafinowych o krótkich łańcuchach oraz izoparafin), a także w celu uzyskania frakcji olejowych o odpowiednim zakresie temperatur wrzenia i odpowiedniej lepkości kinematycznej.

Wydajność procesu, liczona w stosunku do ilości użytego surowca, wynosiła około 85% (m/m).

Uproszczony schemat produkcji olejów PIO zamieszczono na rysunku 1 [4].



Rys. 1. Schemat ideowy produkcji olejów polialkenowych PIO

Właściwości olejów PIO

Sasol Italy oferuje syntetyczne oleje polialkenowe PIO o nazwie handlowej PIO[®]s (PIO[®]4, PIO[®]6 i PIO[®]8), których główne właściwości fizykochemiczne, na podstawie danych katalogowych [9], przedstawiono w tabelicy 1.

Oleje PIO wykazują wysoki wskaźnik lepkości (powyżej 120), bardzo niską temperaturę płynięcia (poniżej -40°C), nie zawierają siarki, azotu, węglowodorów aromatycznych i naftenowych. Ich charakterystyka jest zbliżona do właści-

wości osiąganych przez oleje PAO, należą zatem do olejów bazowych o najwyższych parametrach jakościowych.

W tabelicy 2 pokazano skład oligomerów występujących w olejach PIO i PAO oraz właściwości fizykochemiczne tych olejów.

Różnice, jakie można zaobserwować we właściwościach porównywanych olejów PIO i PAO, wynikają z innej budowy cząsteczek oligomerów będących składnikami tych olejów.

Tabela 1. Właściwości olejów PIO[®]s Sasol Italy [9]

Właściwości	Metoda badania	Jednostka	PIO [®] 4	PIO [®] 6	PIO [®] 8
Gęstość w temperaturze 15°C	ASTM D 1298	kg/l	0,8267	0,8312	0,8412
Lepkość kinematyczna w temperaturze 40°C	ASTM D 445	mm ² /s	20,03	30,76	57,00
Lepkość kinematyczna w temperaturze 100°C	ASTM D 445	mm ² /s	4,03	5,66	7,93
Wskaźnik lepkości	ASTM D 2270	–	122	131	128
Lepkość strukturalna CCS w temperaturze -25°C	ASTM D 5293	mPa·s	750	1550	2950
Lepkość strukturalna CCS w temperaturze -30°C	ASTM D 5293	mPa·s	1150	2350	4550
Temperatura płynięcia	ASTM D 97	°C	-51	-45	-40
Temperatura zapłonu w tyglu zamkniętym, metoda Martens-Pensky	ASTM D 93	°C	220	230	240
Odparowalność, metoda Noack'a	DIN 51581	% (m/m)	11,1	6,5	4,04

Tablica 2. Właściwości olejów PIO i PAO¹⁾ [3, 4]

Skład oligomerów	Klasa lepkościowa					
	4 mm ² /s		6 mm ² /s		8 mm ² /s	
	PIO	PAO	PIO	PAO	PIO	PAO
Skład, met. HPLC [% (m/m)]:						
– dimery	100	–	66	–	40,5	5
– trimery	śladowe	85	34	30	59,5	5
– tetramery	–	15	–	47	–	56
– wyższe	–	–	–	23	–	35
Stosunek CH/CH ₃ , met. NMR	4,8	5,1	4,9	5,5	5,1	5,4
Właściwości						
Lepkość kinem. w temp. 100°C [mm ² /s]	4,33	3,84	5,66	5,83	7,72	7,71
Lepkość kinem. w temp. 40°C [mm ² /s]	20,35	16,7	30,4	30,5	48,2	45,8
Wskaźnik lepkości	122	124	131	137	127	137
Lepkość strukturalna CCS w temp. –25°C [mPa·s]	750	–	1550	1500	3300	2800
Lepkość strukturalna CCS w temp. –30°C [mPa·s]	1150	850	2500	2300	–	–
Temp. płynięcia [°C]	–51	< –51	–48	< –51	–45	< –51
Temp. zapłonu [°C]	230	229	234	235	254	260
Odparowalność, metoda Noack’a [% (m/m)]	15,3	15,2	9,0	7,8	5,6	4,1

¹⁾Badania porównawcze, których wyniki podano w tablicy 2, były wykonane w jednym laboratorium.

Surowcem startowym dla olejów PIO były olefiny liniowe z wiązaniem podwójnym wewnątrz łańcucha, a w przypadku olejów PAO – alfa-olefiny. W tablicy 3 podano przykłady olefin z obu grup [6].

Na początku lat dziewięćdziesiątych XX w. została opracowana przez American Petroleum Institute (API) [1] klasyfikacja olejów bazowych, którą przedstawiono w tablicy 4.

Zgodnie z tą klasyfikacją oleje PAO należą do IV grupy, a oleje PIO do grupy III [3], natomiast w Europie organizacja ATIEL (Association Technique de L’Industrie Européene des Lubrifiants) wyodrębniła oleje PIO jako osobną, VI grupę olejów bazowych [7, 8].

Ocenę właściwości użytkowych olejów PIO zaprezentowano w tablicy 5. Obejmuje ona porównanie właściwości eksploatacyjnych olejów PIO i PAO w tej samej klasie lepkościowej, w zakresie badania stabilności termooksydacyjnej oraz badania właściwości smarnych na aparacie czterokulowym.

Wyniki tych badań wykazały zbliżony poziom jakościowy olejów syntetycznych PAO i PIO, a tym samym – możliwość zastępowania oleju PAO przez olej PIO przy formułacji środków smarowych wytwarzanych na bazie olejów syntetycznych.

Bardzo dobre parametry jakościowe oleju PIO potwierdza również zestawienie porównawcze wyników wybranych wła-

Tablica 3. Przykłady olefin służących do wytwarzania syntetycznych olejów PAO i PIO

Opis	Nazwa olefiny	Wzór sumaryczny	Masa cząsteczkowa	Wzór strukturalny
Alfa-olefina	1-tetradecen	C ₁₄ H ₂₈	196	CH ₂ = CH(CH ₂) ₁₁ CH ₃
Liniowa olefina	3-heksadecen	C ₁₆ H ₃₂	224	CH ₃ CH ₂ CH = CH(CH ₂) ₁₁ CH ₃

Tablica 4. Klasyfikacja olejów bazowych według API [1]

Nr grupy	Zawartość siarki [% (m/m)]		Zawartość węglowodorów nasyconych według ASTM D 2007 [% (m/m)]	Wskaźnik lepkości
Grupa I	> 0,03	i/lub	< 90	80÷119
Grupa II	≤ 0,03	i	≥ 90	80÷119
Grupa III	≤ 0,03	i	≥ 90	≥ 120
Grupa IV	Polialfaolefiny (PAO)			
Grupa V	Pozostałe oleje bazowe niezaklasyfikowane do grup I÷IV			

Tablica 5. Właściwości eksploatacyjne olejów PIO i PAO [3, 4]

Badania eksploatacyjne	Klasa lepkościowa	
	6 mm ² /s	
	PIO	PAO
Odporność na utlenianie według IP 48 MOT/E: – wzrost lepkości kinematycznej w temperaturze 40°C [%] – liczba kwasowa [mg KOH/g] – absorbancja IR przy długości fali 1720 cm ⁻¹ [A/cm] – absorbancja IR przy długości fali 1630 cm ⁻¹ [A/cm]	157 7,2 185 20	153 7,5 186 18
Badanie na aparacie czterokulowym według ASTM D 2783: – obciążenie zacierające [kg] – obciążenie zespawania [kg] – średnica skazy [mm]: → oleju bez dodatków → oleju z dodatkiem 0,10% ZTDP	40 120 3,98 0,88	40 100 4,04 0,95
Badanie na aparacie czterokulowym według ASTM D 4172: – skaza zużyciowa [mm]	0,66	1,18

ściwości oleju PIO[®]6 oraz oleju mineralnego stosowanego do otrzymywania olejów chłodniczych i sprężarkowych (tablica 6) [9].

Badania kompatybilności z elastomerami oleju PIO oraz dodatkowo olejów PAO i oleju mineralnego XHVI (olej grupy III według API, o bardzo wysokim wskaźniku lepkości) zostały przeprowadzone dla czterech rodzajów kauczuków syntetycznych. Czas badania wyniósł 70 godzin, wynik podano jako procentową zmianę masy badanego kauczuku [4] – tablica 7.

Tablica 6. Właściwości oleju PIO[®]6 i oleju mineralnego [9]

Właściwości	Jednostka	PIO [®] 6	Olej mineralny
Lepkość kinematyczna w temperaturze 40°C	mm ² /s	30,6	29,2
Lepkość kinematyczna w temperaturze 100°C	mm ² /s	5,38	4,26
Wskaźnik lepkości	-	130	109
Temperatura płynięcia	°C	-54	-40
Temperatura zapłonu	°C	220	190
Temperatura flokulacji	°C	-60	-54
Pienienie według ASTM D 892	ml	20-10-10/0	320-30-340/0

Tablica 7. Kompatybilność z elastomerami, zmiana masy w procentach [4]

Typ elastomeru	Olej bazowy		
	PIO	PAO	Olej mineralny XHVI
Kauczuk akrylowy (ACM), temp. badania 150°C	-1,18	-1,31	-1,01
Kauczuk silikonowy (VMQ), temp. badania 150°C	2,51	2,00	1,84
Kauczuk nitylowy-butadienowo-akrylowy (NBR), temp. badania 125°C	-2,80	-3,02	-2,72
Kauczuk fluorowy (FKM), temp. badania 75°C	0,04	0,09	0,11

Kierunki wykorzystania syntetycznych olejów bazowych PIO

Na podstawie przedstawionych właściwości fizykochemicznych i eksploatacyjnych olejów PIO oraz w oparciu o wyniki badań zamieszczonych w materiałach źródłowych [3, 4, 9] można stwierdzić, że syntetyczne oleje polialkenowe PIO charakteryzują się:

- wysokimi wskaźnikami lepkości,
- bardzo dobrą stabilnością termooksydacyjną,
- wysoką odpornością na degradację termiczną,
- niską odparowalnością,
- bardzo dobrą kompatybilnością z elastomerami,

- dobrymi właściwościami reologicznymi w szerokim zakresie temperatur,
- bardzo dobrymi właściwościami niskotemperaturowymi, tj. niską temperaturą płynięcia i lepkością strukturalną CCS,
- wysoką stabilnością hydrolityczną,
- dobrą mieszalnością z olejami mineralnymi,
- spełnieniem wymagania U.S. Food and Drug Administration (FDA).

Oleje syntetyczne PIO, z racji prezentowanych właści-

wości, mogą znaleźć zastosowanie jako baza olejowa do produkcji szerokiej gamy środków smarowych, takich jak:

- wysokiej jakości oleje silnikowe syntetyczne i półsyntetyczne,
- płyny do automatycznych przekładni samochodowych,
- oleje przemysłowe: hydrauliczne, przekładniowe, turbinowe, sprężarkowe,
- oleje białe, stosowane w przemyśle spożywczym i kosmetycznym.

Głównym obszarem badań nad wykorzystaniem olejów PIO były formułacje półsyntetycznych i syntetycznych olejów silnikowych. Firma AgipPetroli przeprowadziła zakrojone na szeroką skalę testy porównawcze olejów silnikowych otrzymanych na bazie PAO i PIO, które wykazały, że ich jakość była na bardzo podobnym poziomie.

Przykładowy skład olejów silnikowych wytworzonych z użyciem olejów PIO i PAO, wraz z ich podstawowymi właściwościami, podano w tablicy 8 [4].

Tablica 8. Skład olejów silnikowych oraz ich właściwości [4]

Skład oleju silnikowego [%]	Olej A	Olej B
Olej mineralny SN 150	47,2	47,2
Olej syntetyczny PAO o lepkości 6 mm ² /s	27	–
Olej syntetyczny PIO o lepkości 6 mm ² /s	–	27
Olej estrowy	3	3
Pakiet dodatków uszlachetniających	12,8	12,8
Dodatek wiskozujący	10	10
Właściwości oleju		
Lepkość kinematyczna w temperaturze 100°C [mm ² /s]	15,4	15,3
Lepkość kinematyczna w temperaturze 40°C [mm ² /s]	92,7	94,2
Wskaźnik lepkości	176	172
Graniczna temperatura pompowności (BPT) [°C]	–25	–25
Temperatura płynięcia [°C]	–45	–42
Całkowita liczba zasadowa (TBN) [mgKOH/g]	7,9	7,9
Popiół siarczanowy [% (m/m)]	1,2	1,2
Odparowalność według Noack'a [% (m/m)]	10	10

Podsumowanie

Światowe trendy rozwoju środków smarowych wymuszają poprawę jakości olejów bazowych stosowanych do ich formułacji. Wprowadzenie na rynek nowych syntetycznych olejów PIO, o charakterystyce jakościowej zbliżonej do

olejów PAO, poszerzyło możliwości komponowania bazy olejowej i zastępowania konwencjonalnych olejów bazowych w wysokiej jakości, nowoczesnych, syntetycznych i półsyntetycznych środkach smarowych.

Prosimy cytować jako: Nafta-Gaz 2013, nr 9, s. 690–694

Artykuł został napisany w ramach działalności statutowej INiG finansowanej ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

Literatura

- [1] API Publication 1509, 15th ed., April 2002.
- [2] Chauvel A., Lefebvre G.: *Petrochemical Processes*. Institut Français du Pétrole Publications. Editions Technip. Paris, 1985, pp. 189.
- [3] Corsico G. et al.: *Synthetic Lubricants and High-Performance Functional Fluids, Revised and Expanded*. Polyinternal olefins. Marcel Dekker Inc., 1999, pp. 53–62.
- [4] Navarrini F., Ciali M., Cooley R.: *Synthetics, Mineral Oils and Bio-based Lubricants*. Chemistry and Technology, Polyinternal olefins. Taylor & Francis Group, 2005, pp. 37–46.
- [5] Patent EP 1104747, 2000.
- [6] www.americanchemistry.com/olefins/environm; American Chemistry Council; A Comparison of the Environmental Performance of Olefin and Paraffin Synthetic Base Fluids (SBF), 2006, pp. 4–6.
- [7] www.infineum.com/information/tables.html
- [8] www.lubereport.com/e_article000186258.cfm; Lube Report, Europeans Adopt 6th Base Oil Group.
- [9] www.sasol.com/; Sasol Olefins&Surfactants, PIO®s – Polyinternal Olefins, pp. 4–12.
- [10] www.shell.com/home/content/chemicals/products; Shell Higer Olefin Process.



Mgr inż. Anna BARTYZEL
 Starszy specjalista badawczo-techniczny w Zakładzie Olejów, Środków Smarowych i Asfaltów.
 Instytut Nafty i Gazu
 ul. Lubicz 25A
 31-503 Kraków
 E-mail: bartyzel@inig.pl