

MOŽNOSTI ANALYTICKÉHO HODNOCENÍ HYDROKRAKOVÝCH OLEJŮ

Jaroslav Černý, Milan Pospíšil, Pavel Šimáček, Gustav Šebor

VŠCHT Praha, Ústav technologie ropy a alternativních paliv, Technická 5, 166 28 Praha 6
tel.: 220 443 780, jaroslav.cerny@vscht.cz

V příspěvku jsou shrnuty možnosti, které přináší analytická chemie pro analýzu hydrokrakových základových olejů. Zejména díky vysokému bodu varu, vysokému stupni rafinace a tím i poměrně jednoduchému skupinovému složení jsou možnosti analýzy značně omezené. V praxi pak odpadají další možnosti analýzy pokročilými instrumentálními analýzami (NMR, MS) zejména pro jejich značnou investiční náročnost a nutnost vysoce kvalifikované obsluhy. Běžná analýza hydrokrakových olejů je pak, kromě základních fyzikálních a fyzikálně-chemických parametrů, redukována na stanovení obsahu dusíku a síry, obsahu nasycených uhlovodíků a někdy i na stanovení polyaromatických uhlovodíků.

Došlo 19. 5. 10, přijato 31. 5. 2010

1. Úvod

Jednou z nejdůležitějších vlastností obecně všech základových mazacích olejů je jejich viskozita a viskozitní index. K tomu přistupují i další analytické parametry, které jsou součástí klasifikace základových mazacích olejů podle API (American Petroleum Institute). Užité vlastnosti a účel použití základových olejů si často vynucují provádění i dalších a často složitých chemických analýz.

Pro zařazení základového oleje do API skupiny je nutné kromě viskozitních vlastností sledovat i obsah síry a obsah nasycených uhlovodíků. Stanovením obsahu nasycených uhlovodíků je u hydrokrakových olejů současně určen i obsah aromatických uhlovodíků, který je velmi důležitý pro vlastnosti základového oleje, zejména pro jeho termickou a oxidační stabilitu a pro vnímavost k přísadám [1].

Mazací oleje se v praxi téměř nepoužívají bez aditivace. I pro ty nejjednodušší aplikace je třeba základový olej aditivovat, čímž se výrazně zlepší užité vlastnosti mazacího oleje, např. oxidační stabilita, mazivost, detergentní schopnosti, pěnivost, nízkoteplotní vlastnosti, protikorozní vlastnosti, atd. Je známé, že nejlépe se aditivují syntetické polyalfaolefinové oleje (PAO), a to z toho důvodu, že mají jednotné a definované složení a tedy i předvídatelnou a reprodukovatelnou odezvu k používaným aditivům. Jakákoliv odchylka od tohoto ideálního stavu má za následek změnu ve vnímavosti základového oleje k aditivaci.

Hydrokrakové oleje se svými vlastnosti velmi přibližují syntetickým PAO. K tomu přispěly nové hydrokrakové technologie, které poskytují téměř bezsírné a bezaromatické základové oleje. Ve světě existuje řada výrobců hydrokrakových olejů, jejichž kvalita je závislá na technologii výroby, na kvalitě použitého katalyzátoru, na reakčních podmínkách atd. Výsledkem je to, že co výrobce, to jiná kvalita a složení hydrokrakových olejů z hlediska obsahu aromatických uhlovodíků, obsahu síry a stopových nestabilních produktů hydrokrakování. Složení hydrokrakového oleje se mění i s jeho destilačním řezem (výroba olejů s různou viskozitou). Pro přípravu základových olejů s vyhovující viskozitou

se pak mohou mísit dva a více hydrokrakových olejů. Tím vzniká velmi široká paleta možných variant základových olejů s odlišným obsahem síry a aromatických uhlovodíků, které mohou způsobit naprosto neočekávané interakce olejů s aditivami. Pro zabezpečení optimálních vlastností mazacího oleje by proto bylo nutné optimalizovat složení aditivace pro každý jednotlivý základový olej. V praxi takové řešení pochopitelně není možné. Vyráběné aditivace pro určité druhy mazacích olejů bývají doporučeny pro určitý typ základového oleje. Ze strany výrobce olejů se však už většinou nezasahuje do složení aditivace v závislosti na složení základového oleje, který zamýšlí používat výrobce oleje.

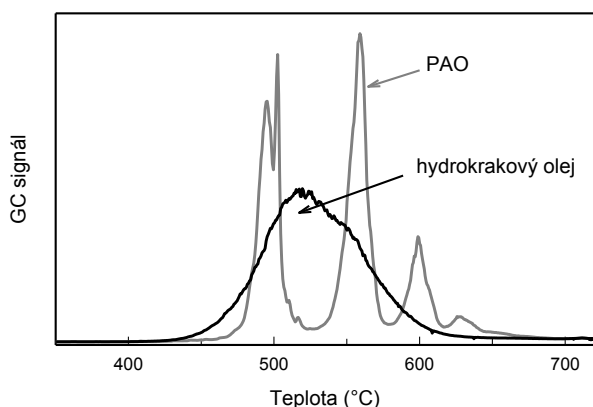
Trend v oblasti výroby hydrokrakových základových olejů tak směřuje k výrobě olejů s co možná nejnižším, pokud možno nulovým, obsahem aromatických uhlovodíků a s nízkým obsahem aromatických uhlovodíků a s nízkým obsahem aromatických uhlovodíků i jejich velmi malý sklon k tvorbě karbonových usad při termickém zatížení.

V dalších kapitolách je uveden přehled analytických technik a jejich možné využití pro analýzu hydrokrakových olejů. Důraz je přitom kladen na účelnost a praktickou schůdnost analýzy.

2. Plynová chromatografie

Podmínkou plynové chromatografie je možnost odpaření vzorku. Vlastní analýza par oleje pak probíhá na separační koloně. To zejména u těžších olejů s vyšší viskozitou není možné. Uhlovodíky vyšší než přibližně C₄₀ se v odparníku chromatografu odpařují již velmi obtížně, případně podléhají i rozkladu. Olejové frakce kromě toho obsahují také množství isomerů jednotlivých uhlovodíků, že jejich separace na jednotlivá individua je naprosto nemožná. Přesto v některých případech i plynová chromatografie může poskytnout cenné údaje, které jinými analytickými technikami nejsou dosažitelné. Na obr. 1 je uveden příklad takové analýzy. Jedná se o záznam z vysokoteplotní chromatografické analýzy hydrokrakového oleje a PAO, tzv. simulovanou destilaci – SIMDIST. Touto analýzou lze rozlišit, zda se

jedná o syntetické PAO či o ropný hydrokrakový olej. Na záznamu z plynové chromatografie lze u PAO zřetelně rozlišit několik oblastí signálů příslušející isomerům uhlovodíků přibližně C₃₀ a C₄₀ a vyšších. Na druhé straně záznam z analýzy hydrokrakového oleje poskytuje pouze souvislý signál bez výraznějších extrémů.



Obr. 1 Záznam GC - simulované destilace PAO a hydrokrakového oleje

3. Adsorpční chromatografie

V této kapitole jsou shrnuty možnosti preparativní adsorpční kapalinové chromatografie. Vysokou účinnou kapalinovou chromatografií (HPLC) je věnována následující kapitola.

Sloupcová chromatografie se provádí na sloupci silikagelu či aluminu. Silikagel má oproti alumině výhodu většího zatížení sorbentu vzorkem. Zatížení sorbentu však v případě hydrokrakových olejů není příliš limitující faktor, protože sorpci podléhají pouze aromatické uhlovodíky, případně stopové polární sloučeniny. S výhodou lze tedy použít spíše aluminu, která umožňuje účinnější separaci jednotlivých skupin uhlovodíků. Přesto i v případě použití aluminu je třeba separační postup optimalizovat, protože oddělení nasycených uhlovodíků od některých alkylovaných monoaromátů není příliš ostré. Pro hydrokrakové základové oleje je tato optimalizace nezbytná. Hydrokrakové oleje obsahují většinou pouze nasycené uhlovodíky a alkylované monoaromáty, další uhlovodíkové skupiny jsou zastoupeny v minimálním množství. V praxi je proto účelné a většinou postačující stanovovat pouze obsah nasycených uhlovodíků a sumy všech aromatických uhlovodíků. Příklad analýzy hydrokrakových olejů různých výrobců sloupcovou chromatografií je uveden v tabulce 1.

Pro stanovení pouze dvou skupin uhlovodíků, tj. nasycených a aromatických uhlovodíků, je v případě hydrokrakových olejů velmi účelné využít tzv. komplexační chromatografie. V podstatě se jedná o stejný postup separace jako při sloupcové adsorpční chromatografii, ale sorbent, v tomto případě silikagel, je pokryt sloučeninou schopnou tvořit komplexy s nenasyčenými uhlovodíky, např. dusičnan stříbrný, v množství 20 až 25 % hm. vztaženo na hmotnost použitého sorbentu.

Dusičnan stříbrný zabezpečí pevnější záchyt všech aromatických uhlovodíků na koloně a nedochází tak k překryvu nasycených a monoaromatických uhlovodíků. Separace mezi těmito uhlovodíkovými skupinami je při komplexační chromatografii velmi selektivní [3]. Nevýhodou této chromatografie je, že vícejaderné aromáty, tříjaderné a vyšší, již nelze z kolony vymýt a tedy ani stanovit jejich obsah. Tato separační metoda proto není příliš vhodná pro analýzu rozpouštědlových rafinátů (kromě stanovení obsahu nasycených uhlovodíků). Pro hydrokrakové oleje je však velmi efektivní, protože obsah vícejaderných aromátů je v hydrokrakových olejích velmi nízký a je na hranici průměrné experimentální chyby sloupcové chromatografie.

Tabulka 1 Skupinová analýza uhlovodíkového složení různých hydrokrakových olejů (% hm.)

Uhlovodíky	HC 1	HC 2	HC 3	HC 4	HC 5
Nasycené	89,1	92,1	97,1	97,5	99,8
Monoaromáty	9,3	6,6	2,1	2,0	0,2
Diaromáty	0,9	0,7	0,3	0,1	0,0
Polyaromáty	0,5	0,4	0,3	0,1	0,0
Polární látky	0,2	0,2	0,2	0,3	0,0

Stanovení obsahu nasycených uhlovodíků, které se provádí pro účely zařazení základových olejů do API tříd, je založeno na tradiční metodě pro skupinové stanovení ropy a ropných zbytků, na tzv. SARA metodě. Protože moderní základové oleje, a zejména hydrokrakové oleje, neobsahují ani asfalteny ani pryskyřice, je možné komplikované separační schéma podle normy ASTM D 2007 nahradit mnohem jednodušší jednostupňovou separací na silikagelu. Separací kolonu lze i zmenšit, samozřejmě při dodržení jejich geometrických poměrů. Výsledky normovaného stanovení obsahu nasycených uhlovodíků jsou však podstatně odlišné od jejich skutečného obsahu, který je stanoven např. komplexační chromatografií na koloně plněné silikagelem s 20% AgNO₃.

Tabulka 2 Porovnání stanovení nasycených uhlovodíků různými postupy (% hm.)

Uhlovodíky	ASTM D 2007		silikagel/AgNO ₃	
	HC 6	HC 7	HC 6	HC 7
Nasycené	94,7	95,0	89,6	90,1
Aromatické	5,3	5,0	10,4	9,9

Z výsledků v tabulce 2 je vidět, že normované stanovení nasycených uhlovodíků není příliš selektivní a poskytuje vyšší hodnoty než odpovídá skutečnosti.

4. Vysokoúčinná kapalinová chromatografie (HPLC)

Z důvodů urychlení a minimalizace spotřeby chromatografických rozpouštědel je v poslední době preferována skupinová analýza prováděná pomocí vysokoúčinné kapalinové chromatografie (HPLC). V současné době již existuje standardní normovaný postup IP 346 pro stanovení jednotlivých skupin aromátů ve středních ropných frakcích (nafta). Tato analytická procedura již ovšem vyžaduje nákladnější přístrojové vybavení, avšak celá analytická operace trvá pouze přibližně 15 minut a spotřeba rozpouštědel pro jednu analýzu nepřekračuje objem 10 - 15 ml. Detekce je prováděna pomocí univerzálního refraktometrického detektoru (RID), u kterého je nutno předem provést kalibraci odezvy pro jednotlivé skupiny uhlovodíků. Pro citlivější detekci aromatických uhlovodíků lze využít rovněž i chromatografický UV DAD detektor, který je schopen měřit UV absorpční spektra eluovaných látek přímo v průběhu chromatografické analýzy. V případě použití tohoto HPLC detektoru lze využít selektivního nastavení vlnové délky pro stanovení jednotlivých typů aromátů s minimálními vzájemnými interference-mi.

V některých případech je možné tento postup pro střední ropné destiláty aplikovat i na hydrokrakové oleje, i když možnosti jsou již omezené [4]. V případě lehčích hydrokrakových olejů lze ještě kalibrační závislosti vytvořit na základě analýzy běžně dostupných standardů, v případě výsevroucích olejů však kalibrace provedená pomocí jednoduchých standardů (např. nealkylované aromáty či jejich monomethylderiváty) přináší již výsledky zkreslené. Správná kalibrace je v tomto případě obtížná a vyžaduje použití standardů přípravených separací reálného uhlovodíkového vzorku, který svým složením odpovídá analyzovanému typu vzorku. Z těchto důvodů je použití rychlé HPLC skupinové analýzy hydrokrakových olejů omezeno pouze na provádění analýz větších sérií vzorků s obdobnou uhlovodíkovou matricí. Při jakékoliv změně ropné suroviny je nutno provést novou kalibraci s odpovídajícími standardy.

5. Ultrafialová spektrometrie

UV spektrometrie je velmi citlivá analytická technika pro stanovení i stopového obsahu aromatických uhlovodíků. Pro analýzu je potřeba vzorky olejů ředit vhodným rozpouštědlem (n-heptan) i stonásobně podle obsahu aromatických uhlovodíků. Právě zde je problém analýzy, protože ředěním může vzniknout podstatná experimentální chyba. Navíc použité rozpouštědlo musí být absolutně prosté aromatických či jiných absorbujících sloučenin. Další problém vzniká při interpretaci UV spektra. Jednotlivé skupiny aromatických uhlovodíků nemají absorpce při určitých konstantních vlnových délkách a není tedy možná kalibrace. Pro kvantitativní vyhodnocení UV spekter byly navrženy některé empirické postupy [5-9] a pro analyzovaný materiál je vždy

nutné vybrat nejvhodnější postup. Metody využívají odečtu absorbance při určitých vlnových délkách a empirickým výpočtem je pak možné stanovit obsah příslušné skupiny aromatických uhlovodíků. V tabulce 3 jsou uvedeny výsledky stanovení aromatických uhlovodíků UV spektrometrií [5] v hydrokrakových olejích, stejných jako v tabulce 1. Porovnáním výsledků v obou tabulkách je patrné, že při výběru vhodného postupu může být UV spektrometrie velmi užitečná pro stanovení aromatických uhlovodíků v hydrokrakových olejích. UV spektrometrie je instrumentálně poměrně nenáročná a i investičně přijatelná.

Závěrem kapitoly je třeba zmínit se ještě o využití UV spektrometru pro stanovení indexu barevnosti olejů. Měření absorbance či transmittance olejů při 600 nm je možné ze standardizované tabulky vyhodnotit index barevnosti základových olejů v rozsahu 0,5 - 8,0, pro hydrokrakové oleje však přicházejí v úvahu prakticky pouze indexy 0,5.

Tabulka 3 UV stanovení aromatických uhlovodíků v různých hydrokrakových olejích (% hm.)

Uhlovodíky	HC ₁	HC 2	HC 3	HC 4	HC 5
Mono-aromáty	8,1	6,7	1,7	1,1	0,1
Di-aromáty	0,7	0,7	0,0	0,1	0,0
Tri-aromáty	0,3	0,3	0,0	0,1	0,0
Aromáty celkem	9,1	7,7	1,7	1,3	0,1

6. Stanovení polyaromatických uhlovodíků

Stanovení polyaromatických uhlovodíků (PAU) se v některých případech provádí zejména z důvodu zdravotní rizikivosti při manipulaci s hydrokrakovými oleji. Oproti klasickým rozpouštědlovým rafinátům je obsah PAU v hydrokrakových olejích i o jeden až dva řády vyšší. Zdroj PAU je třeba vidět v samotném procesu hydrokrakování, kdy při vysoké teplotě kromě štěpení uhlovodíkových struktur dochází i k dehydrogenaci a kondenzaci aromatických jader. Kvalitní hydrokrakové oleje vyžadují kvalitní dorafinaci, při níž jsou PAU z olejů opět odstraňovány. I po dorafinaci však určitá koncentrace PAU v hydrokrakových olejích zůstává. Obsahy PAU v některých hydrokrakových olejích jsou uvedeny v tabulce 4, opět pro tytéž hydrokrakové oleje jako v předchozích případech. Rozdíly mezi jednotlivými oleji jsou poměrně velké a závisí jak na podmínkách hydrokrakování, tak i na způsobu dorafinace.

Stanovení kvality a obsahu PAU při koncentracích v desítkách až stovkách ppm samozřejmě není možné analyzovat hydrokrakové oleje jako takové. Je nutná předseparace oleje. PAU je možné zakoncentrovat např. sloupcovou chromatografií a finální identifikace a kvantifikace jednotlivých PAU lze provádět vysokoúčinnou chromatografií s UV či fluorescenční detekcí. Pro kvantifikaci je nutná kalibrace signálu detektoru na standar-

dy jednotlivých PAU. Celý postup identifikace a stanovení je uveden např. v publikaci [10].

Tabulka 4 Obsahy parentních PAU, síry a dusíky v hydrokrakových olejích (mg/kg)

Parametr	HC 1	HC 2	HC 3	HC 4	HC 5
4 jaderné	7	3	29	1	0
5-7 jaderné	2	3	2	63	0
Celkem	9	6	32	64	0
Síra	257	233	164	14	0,7
Dusík	11	10	3	4	0.0

7. Stanovení obsahu síry a dusíku

Typické hodnoty obsahu síry a dusíku v hydrokrakových olejích jsou uvedeny také v předchozí tabulce 4. Je zřejmé, že hodnoty koncentrací síry a dusíku nelze stanovit běžnými postupy či přístroji. Pro takové koncentrace jsou zapotřebí již citlivé přístroje, které jsou investičně náročnější, avšak ne zcela nepřístupné.

8. Ostatní metody analýzy

Z ostatních analytických metod a technik vhodných pro analýzu hydrokrakových olejů lze zmínit infračervenou (FTIR), hmotnostní (MS) a NMR spektroskopii.

Infračervená spektroskopie je poměrně často využívána ke stanovení množství parafrinického (C_P), naftenického (C_N) a aromatického (C_A) uhlíku v olejích (ČSN IEC 590). Metoda je empirická a při odlišných maticích (odlišném složení analyzovaného oleje) metoda nemusí poskytovat spolehlivé výsledky pro vzájemné porovnávání složení olejů.

Výsledky z FTIR spektroskopie nelze srovnávat se stanovením nasycených a aromatických uhlovodíků např. sloupcovou chromatografií. Tou se stanoví obsah všech aromatických uhlovodíků, tedy celých molekul i s alkylysubstituenty. Infračervenou spektroskopií se stanovuje pouze obsah uhlíku vázaného v aromatických kruzích. Jestliže je obsah aromatických uhlovodíků v hydrokrakových olejích v řádu jednotek procent, pak obsah pouze aromatického uhlíku je mnohem menší a získané výsledky by měly být na hranici experimentální chyby. Dosahované výsledky však bývají většinou příznivější, tabulka 5.

Tabulka 5 FTIR typová analýza hydrokrakových olejů (v % hm.)

Parametr	HC 1	HC 2	HC 3	HC 4	HC 5
C_A	5,2	3,8	1,3	1,1	0,5
C_N	29,7	28,2	27,5	31,2	41
C_P	65,1	68,0	71,2	67,7	58,5

NMR spektroskopie je již investičně velmi náročná analytická technika a má význam pouze v několika málo případech, většinou v oblasti výzkumu. Stejně jako v případě FTIR spektroskopie lze stanovit množství aromatického uhlíku nebo vodíku. Ve speciálních pří-

pádech pak je možné získat i určitou představu o struktuře alifatických uhlovodíků či alifatických substituentů, jejich větvení či cyklizaci.

Také *hmotnostní spektrometrie* je investičně velmi náročná záležitost a k analýze hydrokrakových olejů se využívá pouze v některých speciálních případech ve výzkumu. Výzkumně cennou informaci lze získat zpracováním MS signálu metodou podle ASTM D2786. Tato typová analýza umožňuje získat přehled o složení a struktuře nasycených uhlovodíků, které v případě hydrokrakových olejů tvoří podstatnou část vzorku. Příklad výsledků MS analýzy nasycených uhlovodíků izolovaných z hydrokrakových olejů je uveden v tabulce 6.

Tabulka 6 MS typová analýza nasycených uhlovodíků hydrokrakových olejů [11]

Parametr	HC 1	HC 2	HC 3	HC 4	HC 5
n-, iso- alkany	53,6	58,7	59,9	62,1	25,5
1-cykloalkany	23,5	58,7	29,7	23,8	33,2
2-cykloalkany	18,9	11,5	8,0	13,1	28,6
3-cykloalkany	2,9	0,2	0,7	0,0	10,2
4-cykloalkany	0,4	0,2	0,0	2,0	1,2
5-cykloalkany	0,3	0,3	0,2	0,4	0,9
6-cykloalkany	0,4	0,4	0,2	0,4	0,4
monoaromáty	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Velký problém většiny hydrokrakových olejů je nestabilita na světle způsobená pravděpodobně některými nestabilními sloučeninami zbylými po hydrokrakování. O této problematice není příliš výzkumných poznatků. Nestabilita hydrokrakových olejů je pravděpodobně způsobena izolovanými dvojnými vazbami zbylými po hydrogenaci aromatických struktur. Tyto izolované dvojně vazby jsou oxidačně velmi nestabilní a zřejmě to je příčinou tvorby červenohnědých úsad v hydrokrakových olejích. Světlo je pak iniciačním faktorem oxidačních reakcí v olejích.

9. Závěr

Na první pohled není chemické složení hydrokrakových olejů příliš komplikované. V podstatě se jedná o stanovení obsahu nasycených a aromatických uhlovodíků a stanovení obsahu síry, případně i dusíku. Zde vystačíme s běžnými separačními a identifikačními technikami. Většina důležitých vlastností hydrokrakových olejů je však určena strukturou (větvením, cyklizací) alkanických řetězců. Velmi markantní je to zejména u nízkoteplotních vlastností olejů - velmi žádané jsou zejména isoalkany. Tady již musí být pro chemickou analýzu použity složité a investičně velmi nákladné přístroje. Tyto analýzy jsou však v praxi úspěšně obcházeny měřením fyzikálních vlastností, zejména viskozity, bodu tekutosti a zákalu, nízkoteplotní viskozity, apod.

Je však třeba zdůraznit, že stejný parametr stanovený dvěma různými postupy či technikami nemusí nutně vést ke stejným výsledkům. To záleží na limitaci

použitého postupu či analytické techniky a na experimentální chybě metodiky.

Poděkování

Tato práce byla podporována MŠMT ČR v rámci projektu Výzkumných záměrů č. 6046137304.

Literatura

1. Černý J.: Sborník 7. konference REOTRIB 2001, Velké Losiny, květen 2001, str. 45.
2. Mang T.: Proc. 12th Int. Coll. Tribology 2000 - Plus, Volume I, Esslingen, SRN, leden 2000, str. 23.
3. Černý J., Šebor G., Mitera J.: Fuel 1991, 70, 857-860.
4. Kroufek J., Pospíšil M., Šimáček P., Šebor G., Fiedlerová Z.: Proc. 40th Int. Petroleum Conference, Bratislava, September 2001, P-D-25.
5. Mosescu N.: Revista de Chimie 1975, 26, 342.
6. Burdet R. A., Taylor L. W., Jones Jr. L. C.: The Spectroscopic Panel of the Hydrocarbon Research Group of The Institute of Petroleum, London, říjen 1954.
7. Černěva S. I., Uruška S. G.: Ropa a uhlie 1986, 28, 841.
8. Sirjuk A. G., Zimina K. I.: Prikl. Spectrosc. 1969, 3, 157.
9. Shell Method Series SMS 2783-95, 1995.
10. Pospíšil M., Pecka K., Vaňura J.: Proc. 37th Int. Petroleum Conference, Bratislava 1995, D2 1-9.

Summary

Jaroslav Černý, Milan Pospíšil, Pavel Šimáček, Gustav Šebor

Department of Petroleum Technology and Alternative Fuels, Technická 5, 16628 Prague 6, Czech Republic

Possibilities for analysis of hydrocracked base oils

Paper summarizes analytical methods that are available for analysis of hydrocracked oils. There is no individual analytical technique that can comprehensively evaluate composition of the oils and give a relation with oil properties. Possibilities and limitations of analytical separation techniques are shown as well as capability and analytical performance of spectroscopic methods. Attention is also paid to determination of polyaromatic hydrocarbons in hydrocracked oils. Performance and efficiency of analytical techniques are demonstrated by the means of analysis of some commercially available hydrocracked base oils.