

To Study the Viscosity Index of SN500 and SN150 Base Oil with Vegetable Oil and Selective Polymers as Additives

Kitab Omer Mohammed

University of Tikrit, College of Petroleum & Minerals Engineering

Dr. RAFI Jamalyacoup

University of Tikrit, College of Petroleum & Minerals Engineering

Email: dovecbm@yahoo.com

ABSTRACT

Viscosity index is one of the most important parameter for the lubricating oils performance. The effect of additives on the viscosity index for mineral lubricating oils SN500 and SN150 have been studied by adding castor oil, olive oil, corn oil, sunflower oil in addition to Glue Adhesive and poly isotridecanol ethoxylated used by North Oil Refineries Company for comparison the results. The viscosity has been measured at 40°C and 100°C according to ASTM D445 and viscosity index calculated according to ASTM D2270. It has been found that corn oil has the best effect of the vegetable oils in improving the viscosity index of the mineral base oils. The influence of additives on the pour point was also evaluated, castor oil showed the best result of all vegetable oil in depressing the pour point of the Base oil.

Keywords: Lubricating Oil additives, VI, pour point, Vegetable Oil.

دراسة معامل اللزوجة لزيوت الأساس SN500 و SN150 بإضافة زيوت نباتية و بلمرات منتقاة

الخلاصة

يُعتبر معامل اللزوجة من أهم العوامل التي يجب دراستها لتحسين أداء زيوت التزيت. في بحثنا تم دراسة تأثير المضافات على معامل اللزوجة لزيوت التزيت SN500 و SN150 الأساسية. المضافات التي استُخدمت هي زيت الخروع و زيت الزيتون و زيت الذرة و زيت عباد الشمس بالإضافة Glue Adhesive و poly isotridecanol ethoxylated المستخدم من قبل شركة مصافي الشمال لغرض مقارنة النتائج. تم إجراء اختبارات اللزوجة عند 40°C و 100°C حسب المواصفة D445 و حساب معامل اللزوجة حسب المواصفة D2270 و تبين أن زيت الذرة له أفضل تأثير على رفع قيم معامل اللزوجة للزيوت الأساسية من بين المضافات النباتية المضافة، كذلك تم إجراء فحص تأثير المضافات على نقطة الانسكاب و تبين أن زيت الخروع أعطى أفضل نتيجة في تقليل نقطة الانسكاب من بين جميع المضافات النباتية المستخدمة.

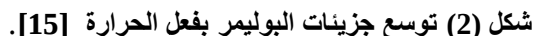
الكلمات المفتاحية: إضافات زيوت التزيت، معامل اللزوجة، نقطة الانسكاب، الزيوت النباتية

$$\begin{array}{c} \text{H} \qquad \qquad \qquad \text{O} \qquad \qquad \qquad \text{O} \\ | \qquad \qquad \qquad // \qquad \qquad \qquad // \\ \text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_7-\text{C}=\text{C}-(\text{CH}_2)_7-\text{C}-\text{O}-\text{CH} \qquad \text{CH}_2-\text{O}-\text{C}-(\text{CH}_2)_{14}-\text{CH}_3 \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ \text{H} \qquad \qquad \qquad \text{CH}_2-\text{O}-\text{C}-(\text{CH}_2)_7-\text{C}=\text{C}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \qquad // \qquad \qquad \qquad | \\ \qquad \qquad \qquad \text{O} \qquad \qquad \qquad \text{H} \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad | \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \text{H} \end{array}$$

12

هناك عدة ميكانيكيات لتفسير عمل البوليمرات المستخدمة كمحسنات لمعامل اللزوجة [13] ،

يبين ميكانيكية عمل البوليمرات المحسنة لمعامل الزوجة.



الانسكاب و بدو نها



نمو البلورات مع وجود بوليمر

شكل (3) ألقارنه لنمو بلورات الشمع في الزيت مع استخدام البوليمر و بدونہ [15].

خافضات نقطة الانسكاب هي عبارة عن بوليمرات غير مشبعة تحتوي على مجاميع فعالة مثل (هايدروكسايد , أمين, استر, اكرليك) من هذه البوليمرات هي بولي (أولفين) و البولييمر الثنائي (الكيل ميثا اكرليك) [20]. اغلب البوليمرات المستخدمة كخافضات لنقطة الانسكاب هي نفسها المستخدمة في تحسين معامل اللزوجة بسبب احتوائها على مجاميع فعالة [15]. المواقع التي يبدأ فيها نمو البلورات تعتبر مواقع نشطة لامتزاز جزيئات البوليمر , وبذلك تقوم جزيئات البوليمر بإغلاق هذه المواقع النشطة و التقليل من سرعه نمو البلورات نتيجة لتقليل حجم البلورات , إن امتزاز الجزيئات يعتمد على قوة التجاذب بين جزيئات البوليمر المضاف وجزيئات الزيت الأساس [20].

الهدف من البحث

هو دراسة تأثير إضافة بعض الزيوت النباتية و بعض البوليمرات ذات الأساس الصناعي على معامل اللزوجة لزيتوت التزييت SN150 و SN500 ذات الأساس النفطي , من اجل إيجاد مضاف ذو تأثير ايجابي على معامل اللزوجة و من مصادر متجددة و رخيصة الثمن.

الأجهزة والمواد المستخدمة في البحث

تم استخدام الزيت الأساس SN150 و SN500 المنتج من قبل شركة مصافي الشمال من نفط خام كركوك . بالإضافة إلى استخدام زيت الخروج و زيت عباد الشمس و زيت الذرة و زيت الزيتون كمضافات نباتية , الجدول رقم (1) يبين نسبة الأحماض الشحمية المشبعة و الغير مشبعة للزيوت النباتية المستخدمة بالإضافة إلى استخدام Glue Adhesive و poly isotridecanol ethoxylated المعتمد من قبل شركة مصافي الشمال كمضاف تجاري استخدم لغرض المقارنة بين النتائج. الجدول رقم (2) يمثل النسب المئوية لمكونات المضافات البوليمرية المنتقاة .

جدول (1) النسب المئوية لمكونات الزيوت النباتية المستخدمة في التجارب [20] , [21].

مصدر الزيوت النباتية شركة (ülftet-Evvel Mersin) التركيبة .

نوع الزيت المضاف	أحماض شحمية مشبعة		أحماض شحمية احادية غير مشبعة		بوليمرات الأحماض الشحمية غير المشبعة	
	Palmitic C16	Stearic C18	Ricinoleic C18:1	Oleic C18:1	Linoleic C18:2	Linolenic C18:3
زيت الخروج	2.63	1.51	82.67	4.74	8.36	----
زيت عباد الشمس	9.9	3.1	----	22.1	63.8	1.1
زيت الذرة	3.18	1.8	----	35.82	56.8	2.4
زيت الزيتون	7.3	3.2	----	66.2	22.3	1

الشركة المصنعه	w/w%	التركيبه الكيميائيه للمضاف	نوع المضاف
Romax additives الألمانيه		Alcohol (C13-C15), poly(1-6) ethoxylate	Poly isotridecanol ethoxylated
Yiwn Gomer الصينيه	5	بولي اثلين	Glue Adhesive
	10	مطاط بيوتاييل	
	15	راتنج نفطي	
	20	بولي ايزوبيوتلين	
	50	زيت نفطي ابيض	

طريقة العمل

$$kv = k * t \quad \dots (1)$$

t : الزمن اللازم لنزول النموذج بوحدة sec.

17

جدول رقم (4) فحوصات قيم اللزوجة لمزيج الزيت SN500 مع المضافات

SN500 الزيت الأساس (VI = 94)										
نسبة الإضافة					نسبة الإضافة					نوع المضاف
%5	%4	%3	%2	%1	%5	%4	%3	%2	%1	
اللزوجة عند 100°C بوحدة cSt					اللزوجة عند 40°C بوحدة cSt					
9.25	9.235	9.23	9.21	9.19	80.02	79.3	78.7	77.8	77	زيت الخروج
9.02	9.1	9.127	9.136	9.144	70.8	72.1	73.2	74.1	75.16	عباد الشمس
8.896	8.895	9.035	9.055	9.11	70.815	72.2	73.4	74.2	75.25	زيت الزيتون
8.929	9	9.05	9.1	9.12	67	69	70.5	72.8	74	زيت الذرة
13	12.5	11.5	10.65	9.93	109.16	104.85	95.21	88.2	82	Glue Adhesive
34.55	25.91	18	14.85	12.5	302	225	152	123	100	poly isotridecanol ethoxylated

جدول رقم (5) قيم معامل اللزوجة لمزيج الزيت SN500 مع المضافات

SN500 الزيت الأساس (VI= 94)					
النسبة الوزنية من المضافات					نوع المضاف
%5	%4	%3	%2	%1	
قيم معامل اللزوجة					
89.1	90	91	92	93	زيت الخروج
101	100.3	98.82	97.37	95.5	زيت عباد الشمس
98.88	97.5	96.4	95.35	94.7	زيت الزيتون
107.21	104	102.24	99	97	زيت الذرة
114.12	111.93	108.7	104	100	Glue Adhesive
160	143	131	123	118.6	poly isotridecanol ethoxylated

جدول رقم (6) فحوصات قيم اللزوجة لمزيج الزيت SN150 مع المضافات.

SN150 (VI = 105) الزيت الأساس										
نسبة الإضافة					نسبة الإضافة					نوع المضاف
%5	%4	%3	%2	%1	%5	%4	%3	%2	%1	
اللزوجة عند 100°C بوحدة cSt					اللزوجة عند 40°C بوحدة cSt					
6.28	6.26	6.21	6.11	6	41.15	40.7	40	38.8	37.4	زيت الخروج
6.15	6.105	6.03	5.98	5.922	37.12	36.9	36.5	36.38	36.24	زيت عبادة الشمس
6.1	6.05	5.98	5.94	5.9065	37.3	36.95	36.6	36.4	36.268	زيت الزيتون
6.11	6.06	5.99	5.95	5.92	35.5	35.55	35.65	35.9	36	زيت الذرة
8.96	8.2	7.5	7	6.43	60	53	48	45	40	Glue Adhesive
21.5	17.4	13.6	10.78	8.02	157	123	92	71.2	49.8	poly isotridecanol ethoxylated

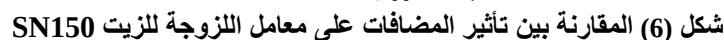
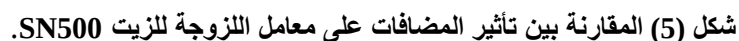
SN150 الزيت الأساس (VI = 105)					
النسبة الوزنية من المضافات					نوع المضاف
%5	%4	%3	%2	%1	
قيم معامل اللزوجة					
99.08	100.2	101.1	102.15	103.8	زيت الخروع
111.5	111	109.89	108	105.9	زيت عباد الشمس
109	108.4	106.9	106.06	105.2	زيت الزيتون
119	116.34	112.3	109.17	107.2	زيت الذرة
127.5	125.85	121	117	110.7	Glue Adhesive
162	155.75	149.6	140.15	131.45	poly isotridecanol ethoxylated

الزيت الأساس SN150						
نسبة الإضافة						نوع الإضافة
5%	4%	3%	2%	1%	0%	
-15	-14	-13	-12	-12	-11	زيت الخروج
-14	-13	-12	-12	-11	-11	زيت عباد الشمس
-12	-12	-11	-11	-11	-11	زيت الزيتون
-12	-11	-11	-11	-11	-11	زيت الذرة
-15	-15	-14	-13	-12	-11	Glue Adhesive
-19	-22	-22	-23	-18	-11	Poly isotridecanol ethoxylated

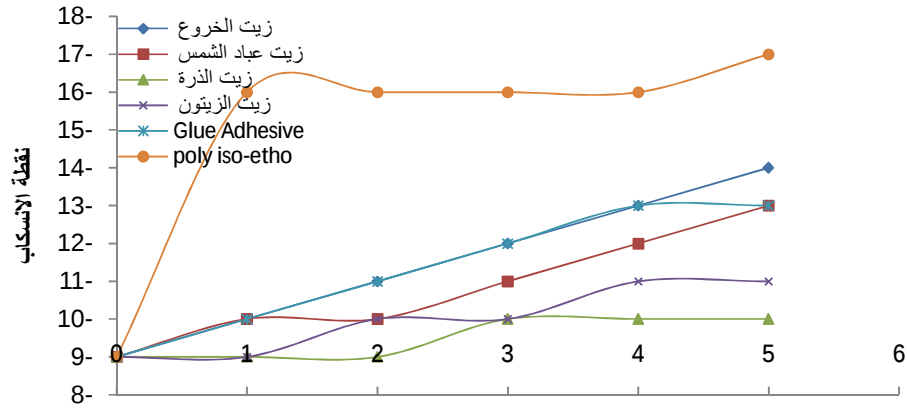
الزيت الأساس SN500						
نسبة الإضافة						نوع الإضافة
5%	4%	3%	2%	1%	0%	
-14	-13	-12	-11	-10	-9	زيت الخروج
-13	-12	-11	-10	-10	-9	زيت عباد الشمس
-11	-11	-10	-10	-9	-9	زيت الزيتون
-10	-10	-10	-9	-9	-9	زيت الذرة
-13	-13	-12	-11	-10	-9	Glue Adhesive
-17	-16	-16	-16	-16	-9	Poly isotridecanol ethoxylated

19

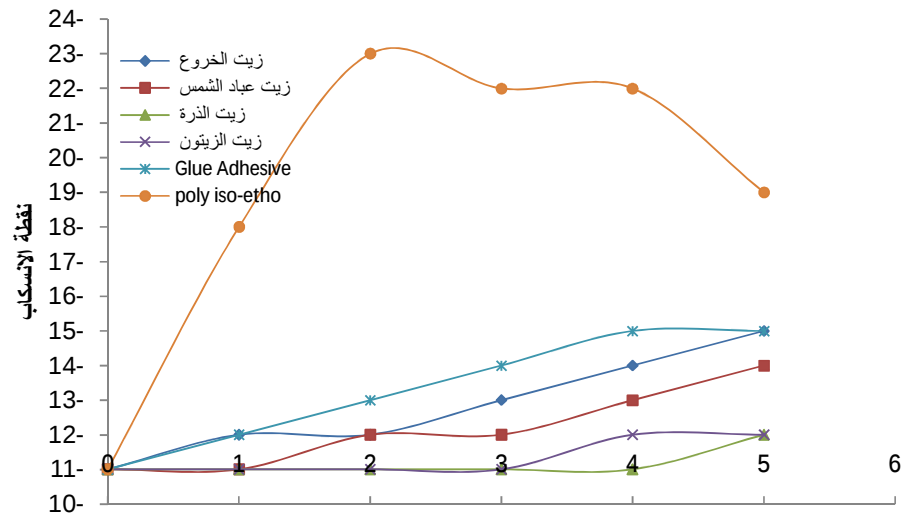
التأثير السلبي لهذا المضاف ناتج لكونه يحتوي على مجموعه الهيدوكسيد القطبية الجانبية المتواجدة المرتبطة بأواصر منفردة في حامض (Ricinoic) ضمن سلسلة تحتوي على 18 ذرة كربون [5]. تواجد المجاميع الجانبية تؤدي إلى تباعد سلاسل الجزيئات بعضها عن بعض مما يقلل من قوى التجاذب بينها و بالتالي تؤدي إلى تقليل معامل اللزوجة للزيت [10]. فيما يخص زيت عباد الشمس نلاحظ زيادة في قيم معامل اللزوجة للزيوت الأساسية مع زيادة نسبة الإضافة كما هو واضح في الشكل (5) و (6). إن الزيادة في قيم معامل اللزوجة ناتج عن قوة التجاذب الموجودة في الأواصر المزدوجة الموجودة في بوليمرات الأحماض الشحمية الغير مشبعة التي تمثل نسبة 64.9% وهي (Linolenic & Linoleic) وانعدام تواجد مجموعه الهيدروكسيد الجانبية , معامل اللزوجة العالي للزيوت النباتية يؤدي إلى رفع قيم معامل اللزوجة للزيوت النفطية المضافة إليها [22]. كذلك التركيبة الكيميائية للمضافات تلعب دور رئيسي في تحديد كفاءة المضاف [12]. فيما يخص زيت الذرة تواجد حامض (Linoleic acid) بنسبة 56.8% الذي يحتوي على أصرتين مزدوجتين بالإضافة إلى تواجد حامض (Oleic acid) بنسبة 35.82% الذي يحتوي على أصرة مزدوجة واحدة و كذلك تواجد حامض (Linolenic acid) بنسبة 2.4% ذو الأواصر الثلاثية جعلت زيت الذرة له تأثير ايجابي على رفع قيم معامل اللزوجة. من خلال مقارنة القيم لمعامل اللزوجة نلاحظ أن زيت الزيتون أعطى اقل قيمة لمعامل اللزوجة مع الزيوت الأساسية باستثناء زيت الخروع. ذلك لكون نسبة بوليمرات الأحماض الشحمية الغير مشبعة نسبة 23.3% كذلك لقلة تواجد أحماض (Linoleic و Linolenic) مقارنة ببقية المضافات باستثناء زيت الخروع [4]. قلة تواجد الأواصر المزدوجة يؤدي إلى تناقص قيم معامل اللزوجة لكون معامل اللزوجة يعتمد على قوة التجاذب بين الجزيئات بسبب تواجد هذا النوع من الأواصر [6]. على الرغم من كون زيت الزيتون يحتوي على نسبة 66.2% من Oleic acid) ذو المجموعه الواحدة من الأصرة المزدوجة , لكن لم يؤدي إلى أن تكون الزيادة في قيم معامل اللزوجة كبيرة. السبب كون حامض (Oleic acid) يحتوي على أصرة مزدوجة من نوع (cis) متواجدة في منتصف السلسلة الهيدروكربونية مما يؤدي إلى انحناء السلاسل و تباعدها و بالتالي التقليل من قوة التجاذب بين الجزيئات نتيجة لهذا الانحناء مع الأخذ بنظر الاعتبار أن التأثير الايجابي يتناقض و ولكن لا يخفي [23]. فيما يخص المضاف Glue Adhesive فمن خلال ملاحظة الأشكال (5) و (6) يتبين هناك زيادة واضحة في قيم معامل اللزوجة للزيوت الأساسية وهذا بسبب تواجد مجموعه من البوليمرات وهي البولي ايزوبيوتلين بنسبة 20% و البولي اثلين بنسبة 5% و مطاط بيو تايل بنسبة 10%. إن البوليمرات المشاركة في تكوين هذا المضاف هي طويلة السلاسل تحتوي على أواصر مزدوجة التي توفر قوة تجاذب بين الجزيئات و بالتالي كان من المتوقع أن تكون النتائج ايجابية بنسبة أعلى من التي أثبتته التجارب العملية لهذا المضاف إن تواجد نوع من أنواع الزيوت وهو white mineral oil (هو زيت برفيني عديم اللون خالي من المواد الغير مشبعة ينتج من خلال عمليات تصفية معقدة) [2]. هذا الزيت الأبيض كان له تأثير سلبي " لكونه لا يحتوي على أواصر مزدوجة مما اثر على كفاءة المضاف المستخدم [9]. أما عند استخدام المضاف poly isotridecanol ethoxylated نلاحظ إنه أعطى أعلى تأثير لرفع قيم معامل اللزوجة للزيوت الأساسية و كما موضح في الشكل (5) و (6) بسبب احتوائه على مجاميع كحولية ضمن السلاسل الرئيسية المكونة للمضاف [9] .



21



شكل (7) مقارنة بين تأثير المضافات على نقطة الانسكاب للزيت SN500.



شكل (8) مقارنة بين تأثير المضافات على نقطة الانسكاب للزيت SN150.

الاستنتاجات

- زيادة نسبة المضافات تؤدي إلى رفع قيم معامل اللزوجة للزيوت الأساسية .
- زيت الذرة أعطى أفضل قيمة من بين الزيوت النباتية لزيادة معامل اللزوجة للزيوت الأساسية حيث ازدادت قيم معامل اللزوجة للزيت الأساس SN500 من 94 إلى 107.21 أما مع الزيت SN150 فقد ازدادت من 105 إلى 119.
- كل ما قل معامل اللزوجة للزيت الأساس تزداد استجابته لمحسنات معامل اللزوجة .
- كفاءة محسنات معامل اللزوجة تقل مع زيادة قابلية الزيت الأساس على إذابتها.

- كفاءة المضافات تزداد مع زيادة تواجد الأواصر المزدوجة
- زيت الخروج أعطى أفضل قيمة من بين الزيوت النباتية المستخدمة لخفض نقطة الانسكاب للزيوت الأساسية حيث انخفضت من 9- إلى 14- للزيت SN500 و 11- إلى 15- للزيت SN150
- زيادة نسبة المضافات المشبعة تؤدي إلى رفع قيم نقطة الانسكاب.
- زيادة نسبة حامض (Palmitic and Stearic acid) يؤدي إلى رفع قيم نقطة الانسكاب للزيوت النباتية و بالتالي رفع قيم نقط الانسكاب للزيوت الأساسية النفطية المضافة إليها .

التوصيات

- إجراء فحوصات إجهاد القص على الزيوت الأساسية بعد إضافة محسنات معامل اللزوجة باستخدام جهاز (Kourt Obrhen Diesel Injector) لمعرفة العمر التشغيلي لزيت التزيت .
- إجراء فحوصات تأثير المضافات المحسنة لمعامل اللزوجة على سمك الطبقة الزيتية .
- استخدام محسنات معامل اللزوجة التي تحتوي على مجاميع قطبية لكونها تعمل كمشتتات للعوالق في الزيت بالإضافة إلى خفض نقطة الانسكاب .

المصادر

- [1]. Luma Majeed Ahmed , "Determination of some physical and chemical properties for different sample of petroleum lubricants", National Journal of chemistry, Vol. 25, pp.139-147 , (2007).www.iasj.net/iasj
- [2]. Anders Pettersson, "High-performance base fluid for environmentally adapted lubricants" , Tribology international journal , Vol. 40, PP.638-645, (2007).
www.elsevier.com/locate/triboint
- [3]. Elzbieta Beran , "Effect of chemical structure on the hydrolytic stability of lubricating base oils" , Tribology international journal ,Vol. 43, pp.2372-2377, (2010).
www.elsevier.com/locate/triboint
- [4]. Sevim Z. Erhan , Brajendra K. Sharma, Zenghe Liu and Ataun Adhvaryu. "Lubricant Base Stock potential of chemical modifier Vegetable Oils". Journal of Agricultural and food chemistry ,Vol. 56, No. 19, PP.8919-8925, (2008).
- [5]. Rafael Garces * Enrique Martinez-force and Joaquin J. Salas, "Vegetable oil basestock for lubricants, Sevilla". GRASAS Y ACEITES, Vol. 62, No.1, pp. 21-28, (2011).
- [6]. Jose Roberto dos Santos Politi, Paulo Roberto Rodrigues de Matos and Maria Jose Araujo Sales. "Comparative study of the oxidative and thermal stability of vegetable oils to be used as lubricant bases". Springer, Journal Therm Anal Calorim, issue 111, pp.1437-1442, (2013).
- [7]. Murilo, F. T. Luna, Breno S.Rocha, Estelio M. Rola Jr., Monica C.G. Albuquerque. "Assessment of biodegradability and oxidation stability of mineral, vegetable and synthetic oil samples". Elsevier journal, industrial Corps and products Vol. 33 pp. 579-583 . (2011).
www.elsvier.com/locate/indcrop
- [8]. Onyeji, Lawrence IBE; Aboje, A. Audu, "The effect of additive on the viscosity index of lubricating oil (engine oil)" , Nigeria, International Journal of Engineering Science and Technology, ISSN: 0975-5462, Vol. 3 No. 3, (2011).
- [9]. Pranab Ghosh, Tapan Das, Gobinda Karmakar and Moumita Das. "Evaluation of acrylate-sunflower oil copolymer as viscosity index improver for lube oils". Journal of Chem. Pharm. Res. Vol. 3, No. 3, pp.547-556, (2011).
www.jocpr.com

- 24

www.elsevier.com

- [24]. Hasmadi Mamat, I. Nor Aini, Mamot Said, Radzuan Jamaludin, "Physicochemical characteristics of palm oil and sunflower oil blends fractionated at different temperatures", food Chemistry journal , Vol. 91 , PP. 731-736 , (2005).
www.elsevier.com/locate/foodchem and www.sciencedirect.com
- [25]. Ante Jukic, Kornelije Kraguljac, Ivana Soljic Jerbic, Elvira Vidovic, Ankica Barisic , " Viscosity and rheological properties of mineral lubricating oils containing dispersive polymethacrylate additives". GOMABN journal, Vol.49, No. 3, pp. 229-249, (2010).
- [26]. Salah A. Mohamad, Nehal S. Ahmed, Saeed M. Hassanein, Ahmed M. Rashad, "Investigation of polyacrylates compolymers as lube oil viscosity index improver" , journal of petroleum Science and Engineering , Vol. 100, pp.173-177, (2012).
- [27]. Visnja Mihalijus-Sklepic, Marijan Podobnik, Josip Bambic " Engine oil Viscosity index improver behavior at extended shear stability test" goriva maziva journal, Vol. 27, issue 2, pp. 107-128, (2008).
- [28]. American system test and materials (ASTM)," Standard Specification and Operating for Glass Capillary Kinematic Viscometer" Designation D 466-07,(2008) .