

Kénezettnövényolaj-alapú kenőanyag-adalékok alapanyagainak vizsgálata

Investigation of Raw Materials for Sulfurized Vegetable Oil Based Lubricant Additives

Nagy Gábor Zoltán,¹ Lázár Nikoletta,² Nagy Roland³

¹ Pannon Egyetem, Mérnöki Kar, MOL Ásványolaj- és Széntechnológiai Intézeti Tanszék. Veszprém, Magyarország, gznagy@phd.uni-pannon.hu

² Pannon Egyetem, Mérnöki Kar, MOL Ásványolaj- és Széntechnológiai Intézeti Tanszék. Veszprém, Magyarország, nikoletta.lazar96@gmail.com

³ Pannon Egyetem, Mérnöki Kar, MOL Ásványolaj- és Széntechnológiai Intézeti Tanszék. Veszprém, Magyarország, nroland@almos.uni-pannon.hu

Abstract

Extreme Pressure (EP) additives are commonly used in lubricants to reduce wear and prevent seizures at high temperature and pressure. In terms of their mechanism, these build up a film on the surface with chemisorption. This film efficiently prevents metal-metal adhesion. Industrial statistics show that extreme pressure additives are mostly used in metalworking fluids, lubricating greases and engine oils. Sulfurized vegetable oils can be used as EP additives of lubricants. This type of EP additive is ashless, derived from renewable sources and have a lesser negative effect on the environment compared to those that are not derived from vegetable sources. To determine the appropriate vegetable oils to be used as the raw material of EP additives, the structure of triglycerides, cost-effectiveness and availability aspects must be considered. Results of experiments show that rapeseed oil and soybean oil best meet this criteria system.

Keywords: *antiwear, vegetable oil, sulfurized oil, additive.*

Összefoglalás

A berágódásgátló (röviden: EP-) adalékok a kenőanyagokban megtalálható adalékok, amelyeknek célja a kopás csökkentése és a berágódás megakadályozása nagy hőmérsékleten és nyomáson. Hatásmechanizmusukat tekintve kemiszorpcióval hoznak létre a felületen egy filmet, ezáltal a fémszerkezeti anyagok érintkezését meg tudják akadályozni. Legnagyobb mennyiségben az autópárhuzban és fémmegmunkálási segédanyagokban használják fel ezen adalékokat.

Kenőanyagok EP-adalékként alkalmazhatók kénezett növényi olajok. Az ilyen típusú EP-adalékok előnye a nem növényolaj-alapú EP-adalékokkal szemben, hogy hamumentesek, megújuló forrásból származnak és hulladékként kisebb környezeti terhelést jelentenek. Az EP-adalékként felhasználható növényi olajokkal szemben támasztott kritériumoknak, illetve a gazdaságossági és rendelkezésre állási viszonyokat is figyelembe véve a repceolaj és a szójaolaj felel meg a legjobban.

Kulcsszavak: *kopásgátló, növényi olaj, kénezett olaj, adalék.*

1. Bevezetés

1.1. Az EP-adalékok

A korszerű kenőanyagokban különböző adalékokat alkalmaznak abból a célból, hogy azok kü-

lönböző tulajdonságait javítsák, vagy új, kedvező tulajdonságot kölcsönözzenek nekik, és ezáltal a kenőanyagra vonatkozó minőségi követelményeket kielégítsék [1]. Az adalékoknak számos típusa van, az EP-adalékok mellett léteznek de-

tergens-diszpergens adalékok, korróziógátlók, oxidációgátlók stb. A kopásgátló és EP-adalékok célja, hogy a kopást csökkentsék és a berágódást megakadályozzák akár nagyon nagy hőmérsékleten és nyomáson is.

A kopásgátló és az EP-adalékok elhatárolása nem lehetséges teljes mértékben. Egyes adalékok adott helyen való alkalmazása kopásgátló hatást fejtenek ki, míg másik helyen alkalmazva EP-adalékként funkcionálnak. Vannak olyan esetek is, amikor mindkét hatást kifejti az adott adalék. A két adaléktípus hatásmechanizmusa (1. ábra) megegyezik, és csoportosíthatók az aktivitási hőmérsékletük szerint. A kopásgátló adalékok alacsony hőmérsékleten fejtik ki hatásukat, míg az EP-adalékok nagyobb hőmérsékleten [2].

Az EP-adalékok nagyon reakcióképesek, ronthatják az olaj oxidációs stabilitását, színesfémek esetén korróziót okozhatnak, illetve csökkenthetik a csapágyak és egyéb eszközök fáradással szembeni ellenállását [3].

Az EP-adalékokat úgy tervezték, hogy azok megakadályozzák a fém-fém adhéziót vagy összehegedést, abban az esetben, ha az érintkező felületek között lévő természetes védő oxidréteg megszűnik, és az olajban lévő egyéb aktív vegyületek nem elég reakcióképesek ahhoz, hogy megakadályozzák a védőfilm megszűnését. Ez legtöbbször nagy sebességű, nagy terhelésű és/vagy nagy hőmérsékleten történő működés esetén következik be [4, 5].

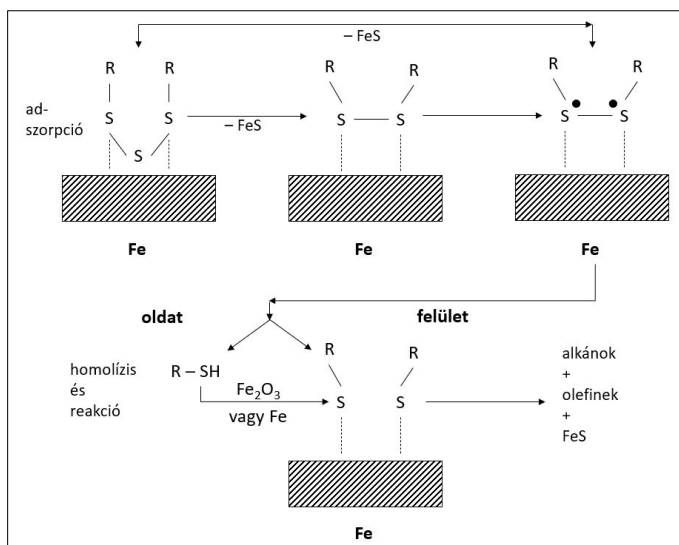
A hatásmechanizmust tekintve ezen adalékok úgy működnek, hogy a fém felületével reagálva

fémvegyületet képeznek a kopásgátló adalékokhoz hasonlóan, de itt a reakció sebessége nagyobb, és a képződő film vastagabb és ellenállóbb, illetve a kialakuló film nyírószilárdsága kisebb, mint a fémnek. Az EP-adalékok képesek a karcolások, kopás és a berágódás megelőzésére nagy sebesség és ütészzerű terhelések esetén. A felhasználás során az EP-adalékok fogynak és a fémek felülete egyenletesen kopik, így simább felület keletkezik, ezért a hidrodinamikai kenés esélye megnő, ami kisebb lokális feszültséget és alacsonyabb súrlódást eredményez [4, 6].

Mind a kopásgátló, mind az EP-adalékok széles választékban rendelkezésre állnak, kiválasztásnál azonban figyelembe kell venni többek között gazdasági szempontokat, az olajban való oldhatóságot és az adalék oxidációs stabilitást csökkentő hatását is [4, 7].

Kénezzett EP-adalékok előállításához mindenképpel kénezzhető vegyületre és kénezző vegyületre van szükség. A reakció szelektivitását katalizátor alkalmazásával lehet javítani. Kénezzhető vegyületekként egy vagy több kettős kötést tartalmazó vegyületeket alkalmaznak. Ilyenek a növényi olajok, zsírsavak és zsírsav-észterek, továbbá olefinek, akrilátok és metakrilátok. Kénezző vegyületeknek elterjedten alkalmazzák az ortorombos elemi ként, illetve a kén-hidrogént. Ezek mellett egyéb kéndonorok is alkalmazhatók, melyek szerkezetükben kötve tartalmazznak ként, ilyenek például a merkaptánok [1, 2, 4].

A kutatómunka jelenlegi fázisában célkitűzésünk az volt, hogy megvizsgáljuk a kénezzett növé-



1. ábra. Az EP-adalékok hatásmechanizmusának lépései vas fémfelület esetén

nyolaj-adalékok gyártásához szakirodalmi adatok alapján alkalmazható növényolajok körét, illetve összehasonlítsuk azokat az EP-adalékok szintéziséhez szemponkjából kiemelt jelentőséggel bíró tulajdonságok alapján. Továbbá célunk volt, hogy kiválasszuk azon növényolajokat, amelyek kedvező eredménnyel alkalmazhatók kénezett növényi olaj alapú EP-adalékok előállítására.

1.2. Növényi olaj

A növényi olajok értéke és alkalmazási területe azok zsírsavösszetételétől függ, így mivel mindegyik növényi olajnak különböző fizikai és kémiai tulajdonságai vannak, ezért a felhasználási területük is különböző. Például a 12 szénatomos oldalláncú vegyületet (pl. laurinsav) tartalmazó olajok a detergens és felületaktív anyagok előállításának fontos nyersanyagai, míg a 18–22 szénatomos oldalláncú vegyületeket (pl. olajsav) tartalmazó olajokat kenőanyagokban vagy polimer adalékként használják fel [4, 8].

Régiókat tekintve mind a termelés, mind pedig a felhasználás területén az ázsiai piac dominál. Az európai piacon legnagyobb mennyiségben bio-kenőanyagként használt növényi olaj a repceolaj, az USA-ban a repceolaj, a napraforgóolaj és a szójababolaj. Ezek mellett a ricinusolajnak, a kukoricaolajnak és a sáfrányolajnak a szerepe kicsi [8].

A viaszészterek hosszú szénláncú zsírsavak és hosszú szénláncú zsíralkoholok oxo-észterei. A természetes eredetű viasz-észterek észterek elegyei, de mellette tartalmaznak szénhidrogéneket is. A viasz-észtereknek kiválóak a teljesítménytulajdonságaik, ugyanis nagy az oxidációs stabilitásuk és jól ellenállnak a hidrolízisnek. Emiatt az EP-adalékok alkalmazási körülményei mellett is stabil adalékvegyületek szintetizálhatók felhasználásukkal. Az egyes növényi olajok oxidációs stabilitását az **1. táblázat** szemlélteti [4, 8].

1. táblázat. Növényi olajok oxidációs stabilitási indexének összehasonlítása

Növényi olaj	Oxidációs stabilitási index 110 °C-on
Nyers tajtékvirágolaj	246,9
Finomított tajtékvirágolaj	67,3
Hidegen sajtolt jojobaolaj	55,9
Nyers jojobaolaj	34,5
Finomított jojobaolaj	31,4
Finomított szójababolaj	19,9
Finomított ricinusolaj	56,1

A lineáris szerkezet korróziógátló, habzásgátló, kopás- és súrlódáscsökkentő hatást kölcsönöz a kenőanyagoknak. Ezen tulajdonságai miatt nagy hőmérsékleten és nyomáson üzemelő kenőanyagok, például hidraulikus fluidumok és EP-adalékok kiváló alapanyagok. A viasz-észterek semleges lipidek, amelyek szobahőmérsékleten szilárd halmazállapotúak, és a természetben korlátozottan állnak rendelkezésre (ámbráscet-olaj, jojobaolaj) [8].

2. Eredmények

2.1. EP-adalék-alapanyagként felhasználható növényi olajok vizsgálata

EP-adalékok növényi olaj alapanyagaként alkalmazhatók hosszú szénláncú zsírsavak glicerinnel alkotott észterei, a triészterek. Ilyenek például a fehértajtékvirág-olaj, repceolaj, tátorjánolaj, szójababolaj, mogyoróolaj, napraforgóolaj, olívaolaj, kukoricaolaj, kókuszolaj és a pálmaolaj. A triészterek mellett alkalmazhatók monoészterek, például a jojobaolaj, amely hosszú telítetlen szénláncú zsírsavak és hosszú telítetlen szénláncú alkoholok észtere. Alkalmazható triészterek és monoészterek keveréke is. A nem étkezési célú alapanyagok (a ricinusolaj, fehér tajtékvirágolaj, tátorjánolaj) előnyt élveznek a piacon, mind gazdasági, mind pedig környezetvédelmi megfontolásból [8].

2.1.1. Fehér tajtékvirágolaj

A fehér tajtékvirág egy évelő növény, amely az USA északnyugati régiójában őshonos. Az olajat a magjaiból nyerik ki, amelyek körülbelül 27% olajat tartalmaznak [9].

A nyers fehértajtékvirág-olaj hosszú szénláncú zsírsavakat (97% \geq C20) tartalmaz, emiatt nagyon stabil és egyedi telítetlen hosszú szénláncú zsírsavak forrása. Ezen egyedi kémiai összetételének köszönhető, hogy számos fejlesztés folyik arra, hogy ipari olajnövényé váljon. Bomlása során monoén zsírsavak keletkeznek, ezáltal például szokatlanul nagy az oxidációs stabilitási indexe más növényi olajokhoz hasonlítva, ezt az **1. táblázat** is jól szemlélteti.

Emiatt olyan területek számára ajánlott a felhasználása, amely nagyon értékes termékeket állít elő [8].

Hátránya azonban, hogy a dién szerkezete kénezés során oldhatósági problémákat okoz, ennek oka a keresztkötések létesítése. Az olajat két órán keresztül, 180 °C-on, 20% kénnel kénezve a kapott termék szinte oldhatatlan szénhidrogén-olajokban [9].

2.1.2. Repceolaj

A repceolaj összetételét tekintve nagy mennyiségben (kb. 60%) egyszerűen telítetlen olajsavból áll, és kisebb mennyiségben (kb. 5,5%) telített zsírsavakat tartalmaz. A repceolajok fő hátránya, hogy viszonylag nagy a linolsav- (C18:2) és linolénsav- (C18:3) tartalma.

A repceolaj kiválóan alkalmazható biotechnológiai eljárásokban. A repcében befolyásolható az olaj szintézise, amely segítségével specifikus, kémiaiilag megváltoztatott triglicerideket lehet előállítani. A nagy olajsavtartalom miatt az élelmiszeriparban kedvelt alapanyag a megfelelő minősége és csekély telítettzsírsav-tartalma miatt [8].

2.1.3. Tátorjánolaj

A tátorján egy Etiópiában őshonos, szárazságtűrő, alacsony tápanyagigényű növény, amelyet ipari méretekben természetesen és dolgoznak fel az USA-ban 1990 óta. A tátorjánmagok olajtartalma kb. 30%, amelynek nagy az erukasav- (> 50 % C22:1) tartalma és kicsi a szabadzsírsav-tartalma (< 0,5 %).

A finomított tátorjánolajat főleg erukasavforrásként alkalmazzák, de számos kutatás folyik vissz-észterre alakítására (EPOBIO-projekt) is, mely formában kenési célokra alkalmazható lenne, így EP-adalék alapjaként is.

Nagy mennyiségben tartalmaz azonban linolsavat és linolénsavat, amelyek negatívan befolyásolják az oxidációs stabilitást. Az erukasavnak köszönhető a nagy viszkozitásérték, de negatív hatással van a hidegfolyási tulajdonságokra a nagy olvadási hőmérséklete miatt [8].

2.1.4. Jojobaolaj

A kénezett ámbráscetolaj betiltása után számos kutatás folyt annak helyettesítésére az 1970-es évek végén. Az egyik lehetőség az ámbráscetolaj kiváltására a jojobaolaj, melynek számos előnye van, így például, hogy kellemesebb illatú, mint a halszagú ámbráscetolaj. Továbbá a nyers jojobaolaj nem tartalmaz glicerideket, így kevesebb tisztító lépésre van szükség a felhasználás előtt [9].

A jojoba növény egy örökzöld cserje, melynek apró magok a termései. Sokféle területen felhasználják, például a gyógyszeriparban, kozmetikaiparban és biohajtóanyag-gyártás során is. Hátránya azonban, hogy az éves termelése 5 kt, amely a globális kereskedelmi igényeket nem elégti ki [8].

A jojobaolaj kémiai összetételét tekintve, kis mennyiségben nem tartalmaz glicerideket, és ve-

gyületei nagy részének szénatomszáma 36 és 42 közé esik. Ezen szűk szénatomszám-tartomány és a lineáris szerkezet az, ami egyedi tulajdonságokat kölcsönöz a jojobaolajnak. Tehát a jojobaolaj egy monoészter, melynek nagy a molekulatömege és egyenes láncú zsírsavakból és zsíralkoholokból épül fel, melyek kettős kötést is tartalmaznak. A molekulaszervezetet a **2. ábra** reprezentálja, melyen m és n 8–12 közötti.

A jojobaolajat főleg decil-alkohol zsírsav-észterei alkotják. Előnyös tulajdonságai közé tartozik, hogy szokatlanul nagy az oxidációs stabilitása, főleg nagy hőmérsékleten. Kimutatták, hogy ez a benne lévő tokoferolnak és egyéb természetes antioxidánsoknak köszönhető részben vagy egészben [10].

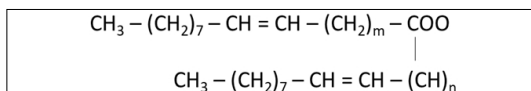
Fizikai tulajdonságait tekintve szerves oldószerekben jól oldódik, de nem elegyedik etanollal, metanollal, ecetsavval és acetonnal sem. Kis savtartalommal rendelkező, világos arany színű, nem illékony folyadék. Számos egyéb fizikai tulajdonságát a **2. táblázat** foglalja össze.

2.1.5. Szójababolaj

A szójabab Északkelet-Ázsiában őshonos, ahol mérsékelt övi éghajlat van. A szójabab érzékeny a hőmérséklet-változásra, és négy különböző évszakot igényel. A világon termesztett szójabab becslült mennyisége 257,5 millió tonna, és a fő szójababtermesztő országok az USA és Argentína.

2. táblázat. A jojobaolaj főbb tulajdonságai

Paraméter	Érték	Tesztmódszer
Sűrűség (g/cm ³)	0,863	ASTM D-1298
Törésmutató, n _{D20}	1,4652	ASTM D-1218
Kinematikai viszkozitás 40 °C-on (cSt)	26	ASTM D-445
Kinematikai viszkozitás 100 °C-on (cSt)	7,5	ASTM D-445
Viszkozitásiindex	257	ASTM D-189
Savszám (mgKOH/g)	2,0	ASTM D-664
Lobbanáspont (°C)	310	ASTM D-92
Jódszám (gI ₂ /100 g)	80	ASTM D-2075
Átlagos molekulatömeg (g/mol)	604	GPC



2. ábra. A jojobaolaj molekulaszervezete

A finomított szójababolaj jó kenőanyag, de számos alkalmazás esetében nem előnyös, mert túl gyorsan oxidálódik. Ezen probléma és ezáltal rövid elállási ideje több módon is kiküszöbölhető, például kémiai módosítással (részleges hidrogénezéssel és epoxidációval), adalékok alkalmazásával, pálmaolajjal végzett észterestéssel vagy esetleg jojobaolajjal való keveréssel. A jojobaolaj hatékonyan csökkenti a hidroperoxid és egyéb illékony komponensek keletkezését a szójababolajban, ezáltal minden jojobaolaj-szójababolaj keverék stabilabb, mint a tiszta szójababolaj. Ezek elegyítése 80:20 szójababolaj:jojoba olaj arányban a leghatékonyabb a szójababolaj oxidációs stabilitására nézve [8].

2.2. EP-adalék alapanyagként felhasználható növényi olajok kiválasztása

Sokféle növényi olaj létezik, melyek mindegyikének eltérő a szerkezete, és ezáltal a tulajdonságai is. Az EP-adalékként alkalmazható növényi olajokkal szemben támasztott kritériumoknak a jojobaolaj, a fehér tajtékvirágolaj, a repceolaj és

3. táblázat. Vizsgált növényolajok jellemző összetétele

Növényolaj	A növényolajat felépítő trigliceridek átlagos zsírsaveloszlása, %			
	< C18	C18	C20	C22 <
Fehértajtékvirág-olaj	0,6	2,1	65,7	31,6
Repceolaj	4,8	88,1	2,4	4,7
Tátorjánolaj	3,6	34,3	10,7	51,4
Jojobaolaj	1,8	78,5	0,2	19,5
Szójababolaj	11,4	83,3	0,5	4,8

4. táblázat. Vizsgált növényolajok alkalmazhatósága

Növényolaj	Alkalmasság EP-adalék-szintézishez	Regionális elérhetőség	Alapanyag-költség
Fehértajtékvirág-olaj	Alkalmos	Nehezen elérhető	Nagy
Repceolaj	Kiválóan alkalmas	Könnyen elérhető	Kicsi
Tátorjánolaj	Alkalmos	Nehezen elérhető	Nagy
Jojobaolaj	Kiválóan alkalmas	Nehezen elérhető	Nagy
Szójababolaj	Kiválóan alkalmas	Elérhető	Közepes

a tátorjánolaj felel meg a legjobban, továbbá alkalmazható még a szójababolaj is. Mindemellet ezek keverékének vizsgálata is megfelelő eredményt mutathat.

Korábbi hivatkozás alapján kenőanyag-adalék szintézis alapanyagaként kedvezően a C18–C22 közötti szénatomszámú zsírsavláncot tartalmazó trigliceridek alkalmazhatók [4, 8]. Ennek a feltételnek a vizsgált növényolajok közül leginkább a repceolaj, a jojobaolaj és a szójaolaj felel meg, melyekben a legnagyobb arányban találhatóak ebbe a szénatomszám-tartományba eső trigliceridek. A vizsgált növényolajokban megtalálható zsírsavak átlagos eloszlását a 3. táblázat tartalmazza [9, 10].

A vizsgált növényolajok közül a korábban alkalmazott ábráscetolaj összetételének a jojobaolaj összetétele felel meg, hiszen ez hasonlóan viasz-észter, amelyek egyik alkalmazás szempontjából fontos tulajdonsága a nagy oxidációs stabilitása. A jojobaolaj használata azonban rendelkezésre állási és gazdasági szempontokból sem előnyös.

A jojobaolajhoz hasonlóan a fehér tajtékvirágolaj és a tátorjánolaj sem áll rendelkezésre megfelelő volumenben Európában. Mindemellet a tátorjánolajat viasz-észterre kellene alakítani annak érdekében, hogy felhasználható legyen EP-adalék alapjaként, ez további költségvonzattal jár.

A vizsgált növényolajok szintézishez való felhasználhatósága, illetve alkalmazásuk gazdasági szempontból való értékelése a 4. táblázatban került röviden összefoglalásra.

Ezen okokból kifolyólag a további kutatásaink során a repceolaj és a szójababolaj, esetleg ezek elegyének alkalmazása esetén várható kedvező eredmény.

3. Következtetések

A szakirodalmi közleményekben fellelhető információk alapján megvizsgáltuk azon növényolajok körét, amelyek a publikált eredmények alapján leginkább alkalmasak kénezett növényolaj-alapú EP-adalékok előállítására.

A szakirodalmi adatok áttanulmányozása alapján megállapítható, hogy az EP-adalékként felhasználható növényi olajok zsírsavkomponenseinek szénatomszáma 18 és 22 közötti kell legyen, mindemellet a zsírsavak 90%-ának előnyösen egy, de maximum három kettős kötést kell tartalmaznia.

Az eredmények összevetése alapján, illetve gazdaságossági és rendelkezésre állási viszonyokat

is figyelembe véve a kutatás következő, kísérleti fázisában a repceolajat és szójababolajat, esetleg ezek elegyét fogjuk alkalmazni EP-adalékminták szintéziséhez.

Szakirodalmi hivatkozások

- [1] Theo M., Wilfried D.: *Lubricants and Lubrication*. Second Edition. Wiley, Weinheim, 2007. 88–119.
- [2] Syed Q. A. R.: *A Comprehensive Review of Lubricant Chemistry, Technology, Selection and Design*. ASTM International, West Conshohocken, PH, 2009. 149–181.
- [3] Pradeep L. M., Sudeep P. I., Michael N., Satish V. K., Michael R. L.: *Tribology for Scientists and Engineers*. Springer, New York, NY, 2013. 317–318.
- [4] Leslie R. R.: *Lubricant Additives. Chemistry and Applications*. Third Edition. CRC Press, Boca Raton, FL, 2017. 211–278.
- [5] Vámos E.: *Tribológiai kézikönyv. Gépek és gépelemek súrlódása, kopása, kenése*. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1983. 36–116.
- [6] Theo M., Kirsten B., Thorsten B.: *Industrial Tribology. Tribosystems, Friction, Wear and Surface Engineering, Lubrication*. Wiley, Weinheim, 2011. 320–335.
- [7] Don M. P., Martin W., Ekkehard D.: *Lubrication Fundamentals*. Third Edition. CRC Press, Boca Raton, FL, 2016. 35–60.
- [8] Theo M.: *Encyclopaedia of Lubricants and Lubrication*. Springer, Berlin, 2014. 131–146.
- [9] Frank L. E., Phillip S. L., Robert E. A.: *Vegetable oil derivatives as lubricant additives*. EP0353872A1, USA, 1979.
- [10] Edward W. B.: *Wax esters of vegetable oil fatty acids useful as lubricants*. US4152278, USA, 1979.