

Abstract

Lubricating oils are used in various areas of nuclear reactors and other facilities of nuclear technology. Under these conditions, lubricating oils are exposed to ionizing radiation and, in some instances, are also in contact with radioisotopes, which may lead to their contamination. Even if under normal operating conditions, the total absorbed dose is negligible, the current radiation safety standards assume that equipment operation is also maintained during critical events. This may lead to irradiation of operating fluids with significant doses in a short time.

Modern lubricating oils and base oils (constituting lubricant base stocks) undergo a continuous evolution driven by technological progress and changes in environmental legislation. Therefore, the aim of this work is to extend the knowledge on the radiation stability of base oils and to investigate the impact of their structural composition on radiation stability and the type of radiation decomposition products. Given the ongoing diversification of base and engine oils, the aim of this study was also to develop methods for their classification and authenticity confirmation.

Base oils derived from crude oil processing (Groups I-III according to API classification) and synthetic hydrocarbons, poly- α -olefins (Group IV) and alkylnaphthalenes (Group V), were irradiated with γ -radiation in an oxygen-free atmosphere. The structural composition of the initial samples was determined using ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy and simulated distillation (SIMDIS). The analysis of stable radiolysis products was carried out using chromatography techniques (GC, GC-MS, HT-GC) and ^1H NMR spectroscopy. Hydrogen was the main gaseous product of radiolysis. The lowest radiation chemical yield of hydrogen was found for alkylated naphthalenes, $G(\text{H}_2)$ 0.26-0.78 (100 eV) $^{-1}$. For Group I base oils, the value of $G(\text{H}_2)$ decreased with the increase in the boiling point range of the sample, from 2.1 (100 eV) $^{-1}$ for SN100 oil to 1.1 (100 eV) $^{-1}$ for HBS oil. Group II oils showed $G(\text{H}_2)$ values in the range of 2.6-3.2 (100 eV) $^{-1}$; for group III oils, the $G(\text{H}_2)$ range was 2.6-3.6 (100 eV) $^{-1}$, and for poly- α -olefins, it ranged from 3.2-3.7 (100 eV) $^{-1}$. It was found that the $G(\text{H}_2)$ value was most strongly influenced by the content of aromatic components. For Group I base oils and their saturated and aromatic fractions, the $G(\text{H}_2)$ value decreased exponentially with the increase in the content of aromatic carbon. It was shown that upon irradiation, alkylaromatic base oils underwent primarily cross-linking, whereas for aliphatic base oils (PAOs), both cross-linking and degradation play an important role. For samples containing high-molecular-weight isoprenoid hydrocarbons, an important product of radiolysis was isoalkanes formed as a result of their radiation fragmentation. Based on the concentration distributions of these products, a model was developed to reconstruct the quantitative ratio of isoprenoid end groups in the sample.

For tritium-containing waste oils, a separation procedure for removal of the oxidation products based on the solid-phase extraction (SPE) technique was developed. Due to the high

efficiency in the removal of polar tritiated degradation products, a high (95%) degree of decontamination of the waste oil was obtained. Among the main products of oil oxidation in exposure to tritium gas, methyl ketones, carboxylic acids and lactones were identified. The radiation-oxidative fragmentation of high-molecular acyclic isoprenoids present in the initial oil leads to a wide range of products with an isoprenoid skeleton.

With reference to the irradiation method of simulating the process of accelerated aging of lubricating oils reported in the literature, for Group I and IV base oils, an attempt was made to relate their radiation and thermo-oxidative stabilities. As a measure of radiation stability, we assumed the $G(\text{H}_2)$ value, while the oxidative stability was assessed based on the absorbance of the carbonyl group band and the peak area of the oxidation products in the ^1H NMR spectra. Group I base oils of different viscosity grades showed a good correlation between these parameters, whereas no clear relationship was obtained for group IV oils (PAOs). In view of the present results, the applicability of the proposed literature method was discussed.

Advanced base and engine oils, known for their superior value, are desirable targets for adulteration, customs fraud, and illicit excise duty practices. The combination of ^1H NMR spectroscopy and the developed algorithm for simultaneous phase and baseline correction, along with the use of chemometric methods, was demonstrated to be a powerful approach for solving various aspects of base and engine oil classification and authentication. For base oil and refinery semiproduct samples, the PCA and SOM models, constructed using unevenly binned spectra, not only allowed for the assignment of the sample to an appropriate class but also provided valuable structural information that is correlated with physicochemical properties. In the case of engine oils, the discrimination models based on binned data showed a good prediction of the oil viscosity class according to SAE J-300 (average error rate of 8.2%, SVM classifier). The efficiency in differentiating synthetic, semisynthetic and mineral oils was even higher (average error rate of 2.3% as estimated by repeated 5-fold cross-validation, SVM classifier). PCA models based on the fingerprint ^1H NMR regions (unbinned spectra) provided even deeper insights into the sample composition. This strategy enabled the differentiation between engine oils containing PAOs and hydrocracked stocks and was effective in resolving blends of these base stocks with conventional (Group I) base oils. The above results will enable the development of discriminatory models for differentiating engine oils in terms of base stock composition.

Streszczenie

Oleje smarowe używane są w różnych obszarach reaktorów jądrowych oraz innych urządzeniach i instalacjach techniki jądrowej. W takich warunkach użytkowania oleje smarowe narażone są na działanie promieniowania jonizującego, a w niektórych przypadkach również wystawione na kontakt z radioizotopami mogącymi prowadzić do ich kontaminacji. Nawet jeśli w normalnych warunkach eksploatacji wielkość zaabsorbowanej dawki promieniowania jest znikoma, obecne normy bezpieczeństwa radiacyjnego zakładają zapewnienie sprawności działania urządzeń również w warunkach zdarzeń krytycznych. Może wówczas dojść do napromienienia cieczy eksploatacyjnych znacznymi dawkami w krótkim czasie.

Współczesne oleje smarowe, oraz stanowiące bazę olejową oleje podstawowe, polegają ciąglej ewolucji uwarunkowanej postępowaniem technologicznym i zmianami w legislacji środowiskowej. Dlatego celem niniejszej pracy było uaktualnianie wiedzy na temat stabilności radiacyjnej olejów podstawowych, a także zbadanie wpływu ich budowy strukturalnej na stabilność radiacyjną i rodzaj produktów radiacyjnej dekompozycji. Wobec rosnącej różnorodności olejów podstawowych i silnikowych, za cel przyjęto również opracowanie metod ich klasyfikacji i potwierdzania autentyczności.

Oleje podstawowe pochodzące z przeróbki ropy naftowej (grup I-III wg. klasyfikacji API), oraz syntetyczne węglowodory: poli- α -olefiny (grupa IV) i alkilonaftaleny (grupa V) poddano napromienieniu promieniowaniem γ w warunkach beztlenowych. Skład strukturalny próbek wyjściowych określono technikami ^1H i ^{13}C NMR oraz SIMDIS. Analizę trwałych produktów radiolizy przeprowadzono z wykorzystaniem technik chromatografii (GC, GC-MS, HT-GC) oraz spektroskopii ^1H NMR. Jako główny gazowy produkt radiolizy oznaczono wodór. Najniższą wydajnością radiacyjną wodoru cechowały się alkilowane naftaleny, $G(\text{H}_2)$ 0.26-0.78 $(100 \text{ eV})^{-1}$. Dla olejów podstawowych grupy I, wartość $G(\text{H}_2)$ malała wraz ze wzrostem zakresu temperatury wrzenia próbki, od 2.1 $(100 \text{ eV})^{-1}$ dla oleju SN100 do 1.1 $(100 \text{ eV})^{-1}$ dla oleju HBS. Oleje grupy II wykazywały wartość $G(\text{H}_2)$ z przedziału 2.6-3.2 $(100 \text{ eV})^{-1}$, grupy III 2.6-3.6 $(100 \text{ eV})^{-1}$, a poli- α -olefiny 3.2-3.7 $(100 \text{ eV})^{-1}$. Stwierdzono, że największy wpływ na wartość $G(\text{H}_2)$ ma zawartość składników aromatycznych. Dla olejów podstawowych grupy I oraz wydzielonych z nich frakcji nasyconych i aromatycznych, wartość $G(\text{H}_2)$ malała wykładniczo ze wzrostem zawartości węgla aromatycznego. Wykazano, że oleje podstawowe zawierające składniki alkiloaromatyczne ulegają pod wpływem napromieniania głównie sieciowaniu, natomiast dla olejów o budowie alifatycznej (PAO) istotną rolę odgrywa zarówno sieciowanie jak i degradacja. Dla próbek zawierających w swoim składzie wysokocząsteczkowe węglowodory izoprenoidowe istotny produkt radiolizy stanowiły izoalkany, powstałe w wyniku ich radiacyjnej fragmentacji. W oparciu o rozkłady stężeń tych produktów opracowano model umożliwiający, zrekonstruowanie ilościowego stosunku izoprenoidowych grup końcowych w próbce.

Dla odpadowych olejów zawierających tryt opracowano procedurę separacji produktów utlenienia w oparciu o technikę ekstrakcji do fazy stałej (SPE). Dzięki wysokiej efektywności usuwania polarnych trytowanych produktów degradacji oleju, uzyskano wysoki (95%) stopień dekontaminacji odpadów olejowych. Jako główne produkty utleniania oleju zidentyfikowano metyloketony, kwasy karboksylowe oraz laktony. Wykazano, że oksydacyjno-radiacyjna fragmentacja, obecnych w wyjściowym oleju, wysokocząsteczkowych acyklicznych izoprenoidów prowadzi do szerokiego spektrum produktów o izoprenowym szkielecie.

W nawiązaniu do przedstawionej w literaturze radiacyjnej metody symulowania procesu przyspieszonego starzenia olejów smarowych, dla olejów podstawowych grupy I i IV, podjęto próbę powiązania stabilności radiacyjnej i stabilności termooksydacyjnej. Jako parametr stabilności radiacyjnej przyjęto wartość $G(H_2)$, natomiast stabilność oksydacyjną oceniano w oparciu o wartość absorbancji pasma grup karbonylowych i powierzchnię pików pasm produktów utleniania w widmach 1H NMR. Uzyskano dobrą współmienność powyższych parametrów dla olejów grupy I, oraz brak wyraźnej relacji dla próbek grupy IV (PAO). Przedyskutowano stosowalność zaproponowanej metody.

Wysoka wartość zaawansowanych olejów podstawowych i silnikowych sprawia, że stają się one celem nadużyć, takich jak podrabianie składu oraz fałszerstwa celne i skarbowe. Wykorzystując połączenie spektroskopii 1H NMR z autorskim algorytmem jednoczesnej korekcji fazy i linii podstawowej oraz metodami chemometrycznymi uzyskano skuteczne narzędzie do rozwiązywania różnych aspektów klasyfikacji i potwierdzania autentyczności olejów podstawowych oraz olejów silnikowych. Dla próbek olejów podstawowych i półproduktów rafineryjnych, modele PCA i SOM skonstruowane w oparciu o dane binowane, pozwalały nie tylko na przypisanie próbek do odpowiednich klas, ale również dostarczały wartościowej informacji strukturalnej skorelowanej z właściwościami fizykochemicznymi. W przypadku olejów silnikowych, modele dyskryminacyjne oparte na danych binowanych wykazały dobrą skuteczność predykcji klasy lepkości oleju wg. SAE J-300 (średni błąd predykcji 8.2%, klasyfikator SVM). Uzyskana skuteczność rozróżniania olejów syntetycznych, semisyntetycznych i mineralnych była jeszcze wyższa (średni błąd predykcji 2.3%, estymowany metodą powtarzanej 5-krotnej walidacji krzyżowej, klasyfikator SVM). Modele PCA oparte na profilach spektralnych (bez binowania danych), zapewniają głębszy wgląd w skład próbki. Strategia ta umożliwiła rozróżnienie olejów silnikowych zawierających PAO i oleje z hydrokrakingu. Była również skuteczna w rozróżnianiu półsyntetycznych olejów silnikowych sformułowanych na bazie tych składników i konwencjonalnych olejów podstawowych (grupa I). Powyższe wyniki otwierają drogę do opracowania dyskryminacyjnych modeli rozróżniania olejów silnikowych pod względem składu zastosowanej bazy olejowej.