

Applicazione del metodo HFRR
per la valutazione degli additivi
lubricity improver.

15 aprile 2015

Matteo Rezzonico

innospec

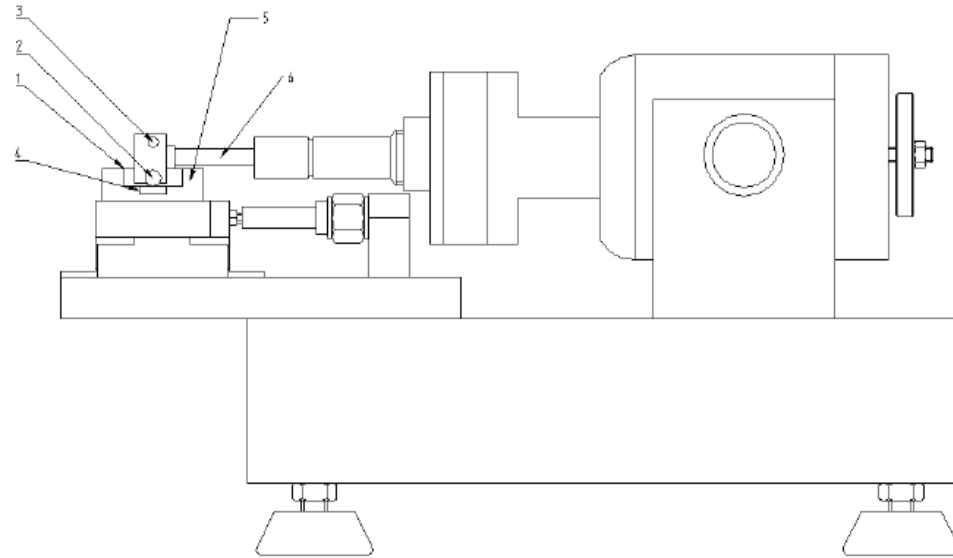
Contenuto:

- Introduzione
- HFRR Test Method
- Precisione del metodo
- Protocollo analitico
- Risultati
- Conclusioni
- Tecnologie Alternative

Introduzione:

- L'analisi utilizzata universalmente per valutare le caratteristiche lubrificanti del gasolio è High Frequency Reciprocating Rig (HFRR)
- Esistono numerose varianti del metodo:
 - ISO 12156
 - ASTM D6079
 - IP 450
- Ogni metodo viene pubblicato con i propri dati di precisione.
- L'imprecisione intrinseca è un fattore importante quando si valutano additivi lubricity improver.
- È risaputo che i tipici additivi lubricity improver sono basati su tecnologie simili (acidi) ma è possibile osservare prestazioni diverse

HFRR Test Method



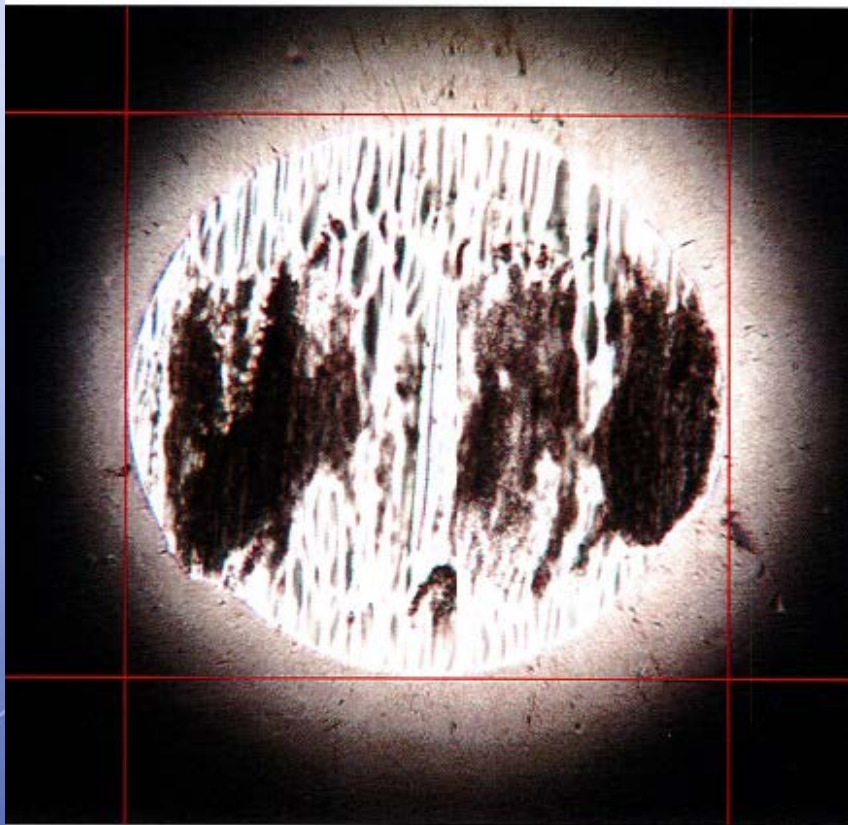
Key

- | | | | |
|---|-----------------|---|--------------------|
| 1 | Fluid reservoir | 4 | Test plate |
| 2 | Test ball | 5 | Heating bath |
| 3 | Test mass | 6 | Oscillating motion |

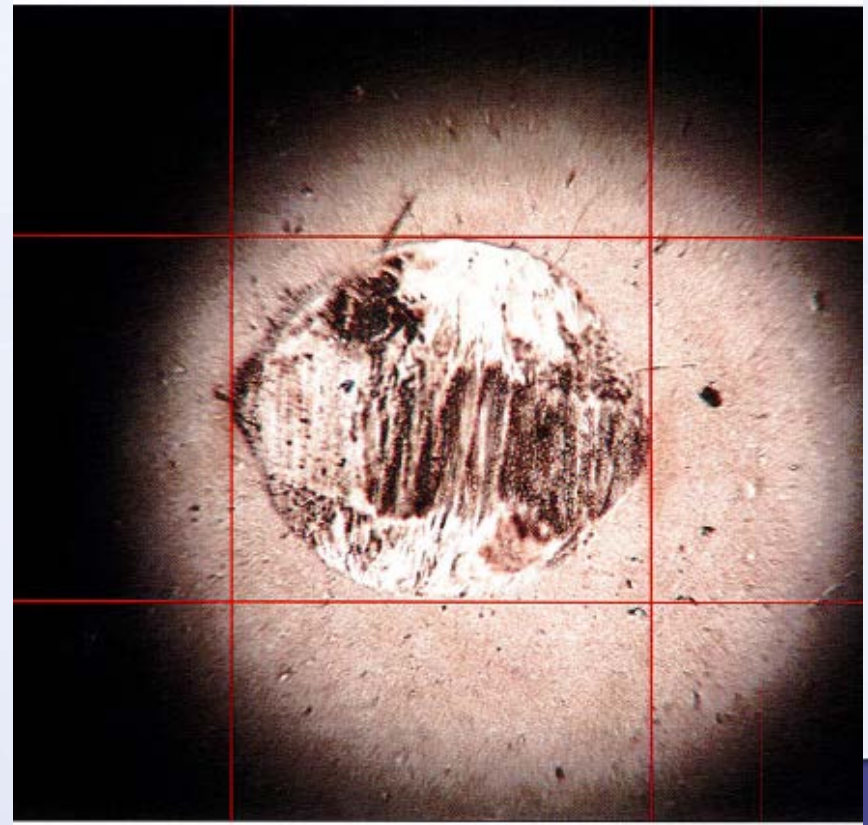
Figure 1 — Example of the high-frequency reciprocating rig

Wear Scar Images

**Gasolio Base, bassa lubrlicità-
651μm**



**Gasolio additivato, buona
lubrlicità - 438μm**



Dati di precisione

	ISO 12156:2006	ASTM D6079
Ripetibilità (r)	63 μ m	102 μ m
Riproducibilità (R)	50 μ m	80 μ m

EN590 test method – ISO 12156:2006

Significato del protocollo di analisi

- Nel corso del processo di gara le raffinerie si trovano a dover valutare diversi additivi lubricity improver.
- Per assicurare che tali additivi siano valutati su basi equivalenti è necessario seguire un rigoroso protocollo analitico
- Innospec ha investigato due diversi protocolli analitici al fine di dimostrare l'importanza di questo aspetto relativamente alla precisione dell'analisi

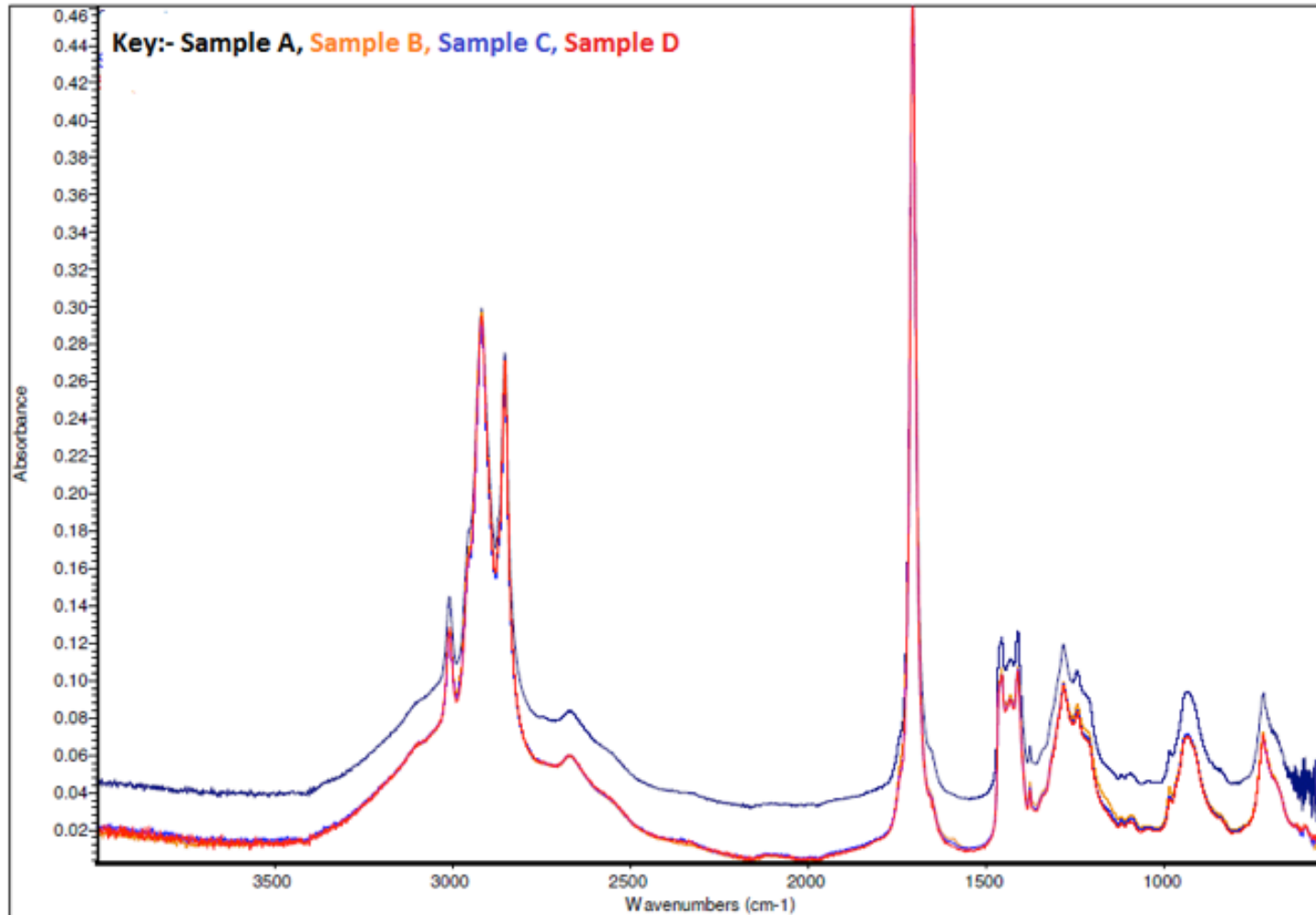
Protocollo analitico

- Sono stati utilizzati 4 additivi lubricity improver commerciali tutti a base monoacido
- E' stata misurata la performance HFRR in accordo con la ISO 12156:2006 seguendo due diverse matrici analitiche
- Matrice 1 – Misura della curva di risposta per ogni additivo nella stessa giornata
- Matrice 2 – Misura della risposta HFRR per lo stesso dosaggio per ogni additivo nella stessa giornata
 - Protocollo analitico più strutturato
- Analisi di Carburanti QC e carburante base nel corso di tutte le analisi

Caratterizzazione dei campioni di Lubricity Improver

Similarità chimica dei campioni a base mono acido

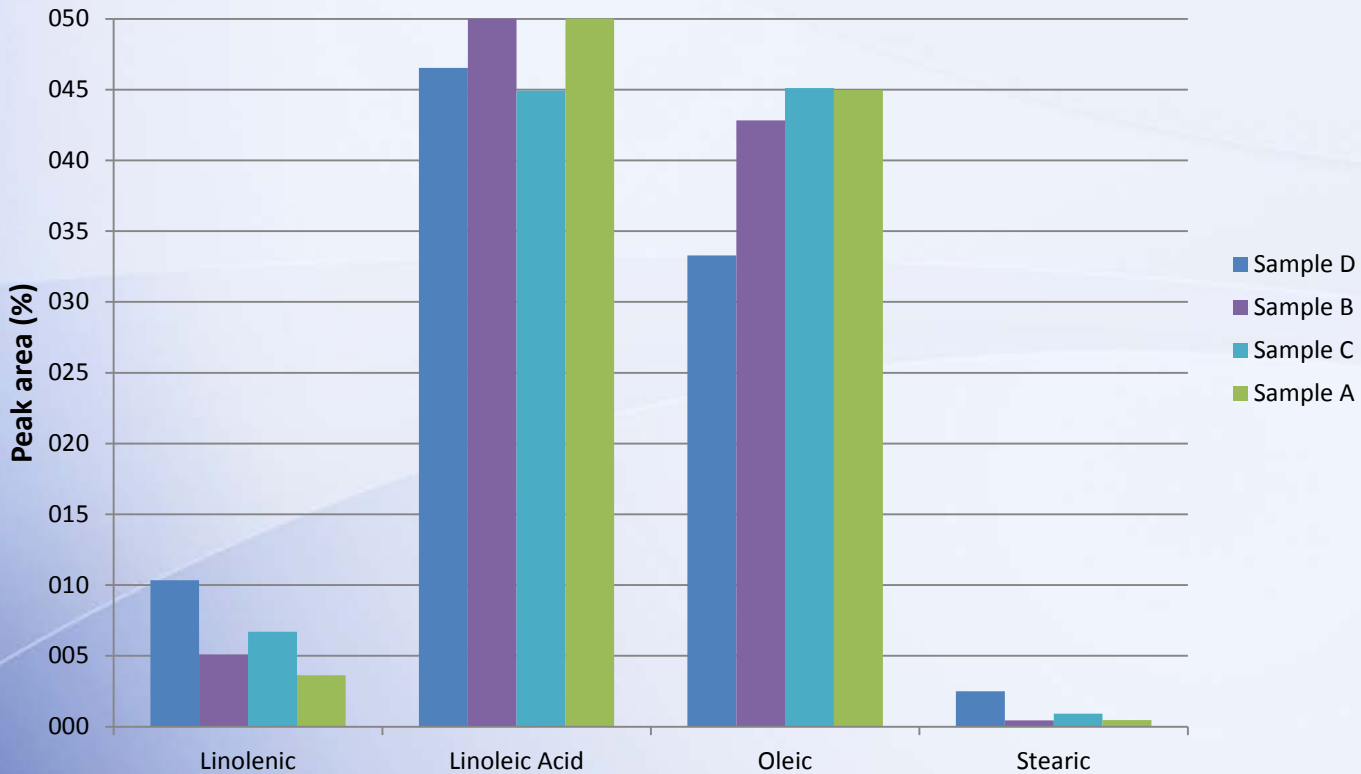
Spettro Infrarosso



Similarità chimica dei campioni a base mono acido

Analisi GCMS

Comparazione della % di composizione degli additivi



Matrici

Matrice 1

Test Day	25mg/l	50mg/l	100mg/l	150mg/l	200mg/l
1	HQC	LQC	BF		
2	A	A	A	A	A
3	B	B	B	B	B
4	HQC	LQC	BF		
5	C	C	C	C	C
6	D	D	D	D	D
7	HQC	LQC	BF		

HQC – High Reference Calibration Fuel
 LQC – Low Reference Calibration Fuel
 BF – Base Diesel Fuel

Matrice 2

Test Day				
1	HQC	LQC		
2	BF	BF	BF	BF
3	A @ 25mg/l	B @ 25mg/l	C @ 25mg/l	D @ 25mg/l
4	A @ 50mg/l	B @ 50mg/l	C @ 50mg/l	D @ 50mg/l
5	A @ 100mg/l	B @ 100mg/l	C @ 100mg/l	D @ 100mg/l
6	HQC	LQC		
7	A @ 150mg/l	B @ 150mg/l	C @ 150mg/l	D @ 150mg/l
8	A @ 200mg/l	B @ 200mg/l	C @ 200mg/l	D @ 200mg/l
9	HQC	LQC		

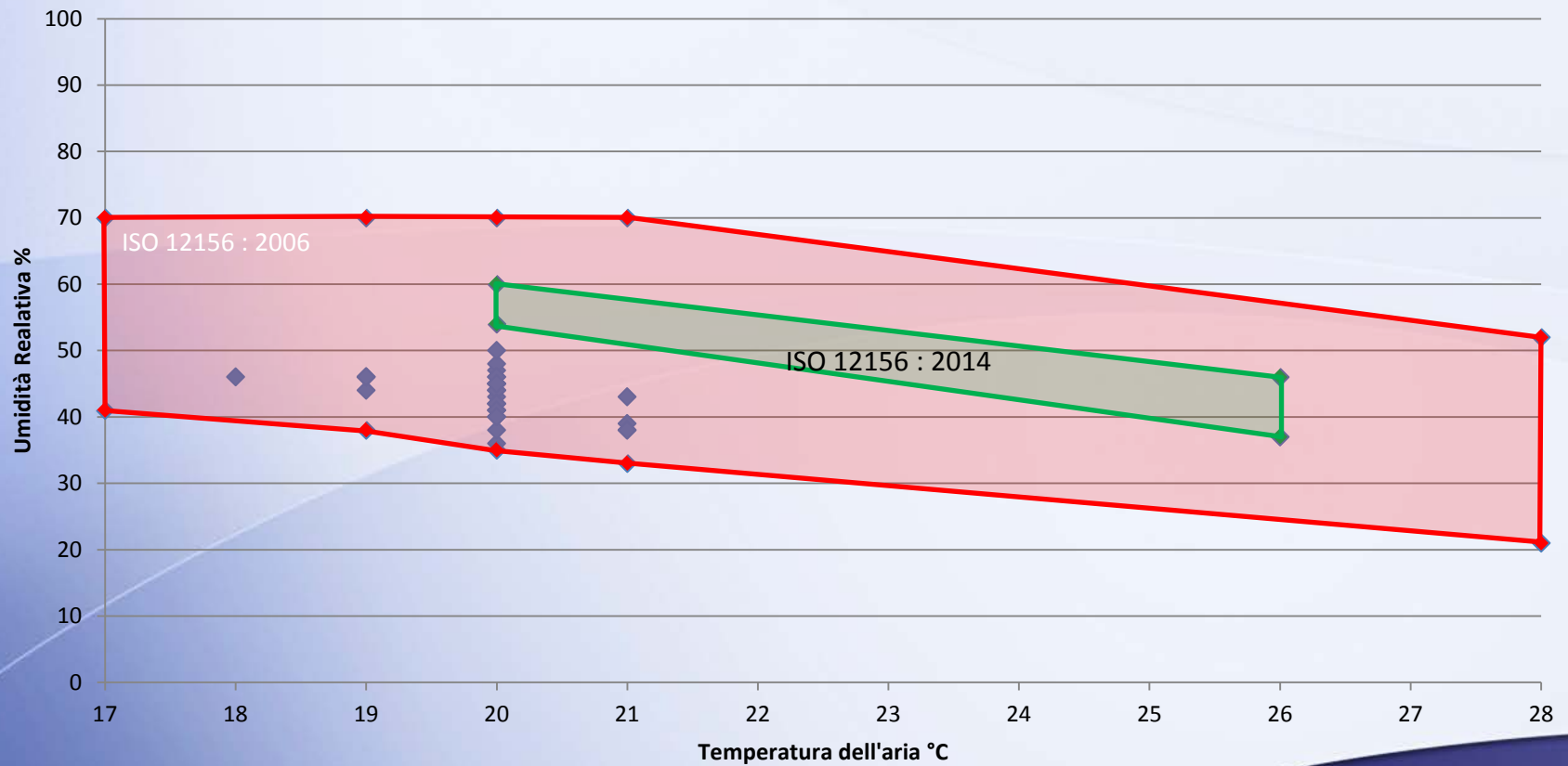
Matrice 1 – Risultati dei controlli di precisione

Test Day	HQC	LQF	BF
1	439	653	603
4	432	655	598
7	440	594	591
Differenza Max	8	61	12

- Sia il carburante base (BF) che i carburanti QC rientrano nella precisione del metodo

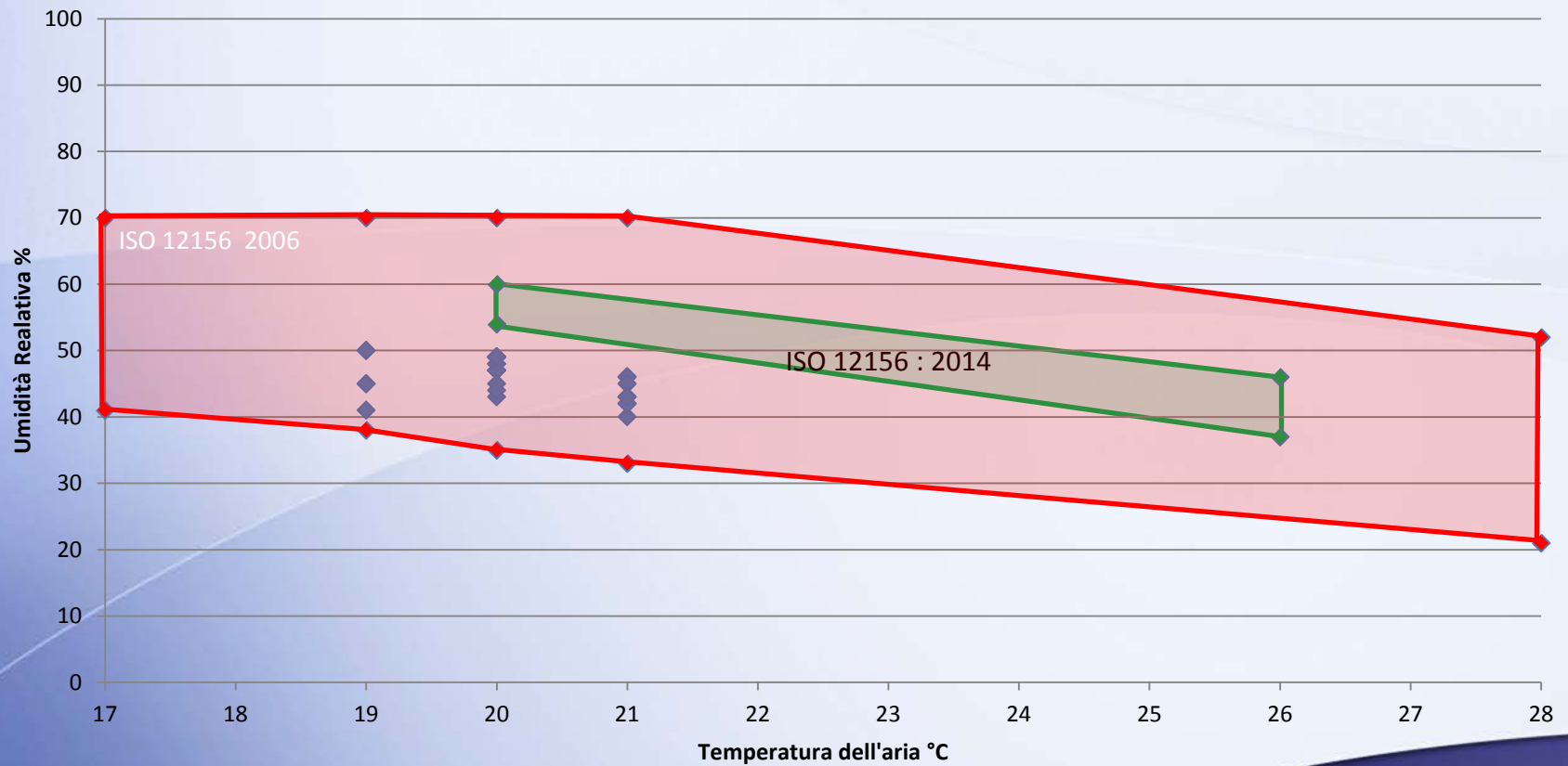
Confronto 12156 2006 vs 2014

Temperatura ed Umidità Iniziale

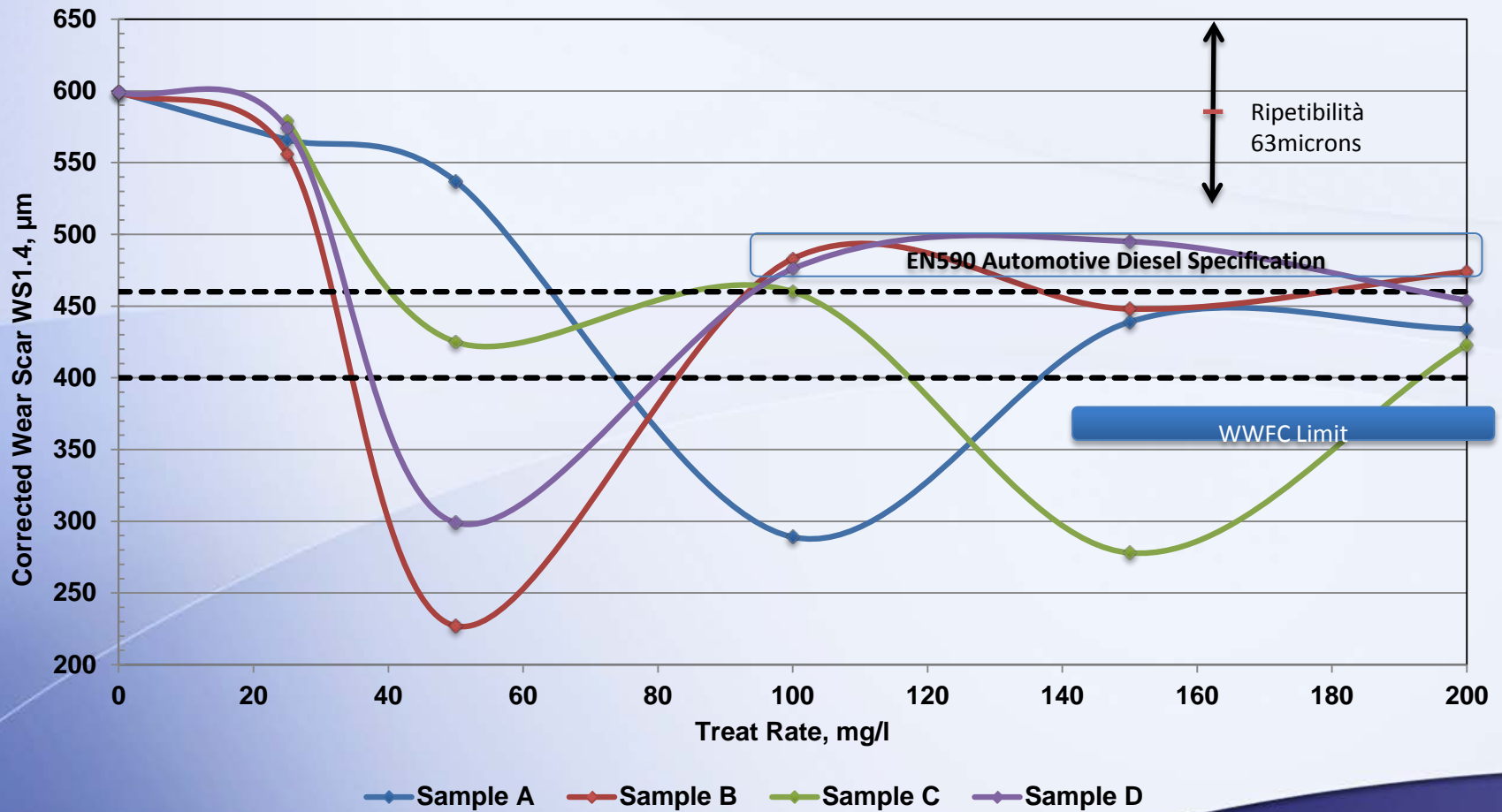


Confronto 12156 2006 vs 2014

Temperatura ed Umidità Finale



Matrice 1 – Curve di risposta



Matrice 1

- Le curve sono molto variabili
- La barra di errore suggerisce molti “outliners”
 - Tutti gli additivi sono chimicamente simili
 - La risposta attesa è simile

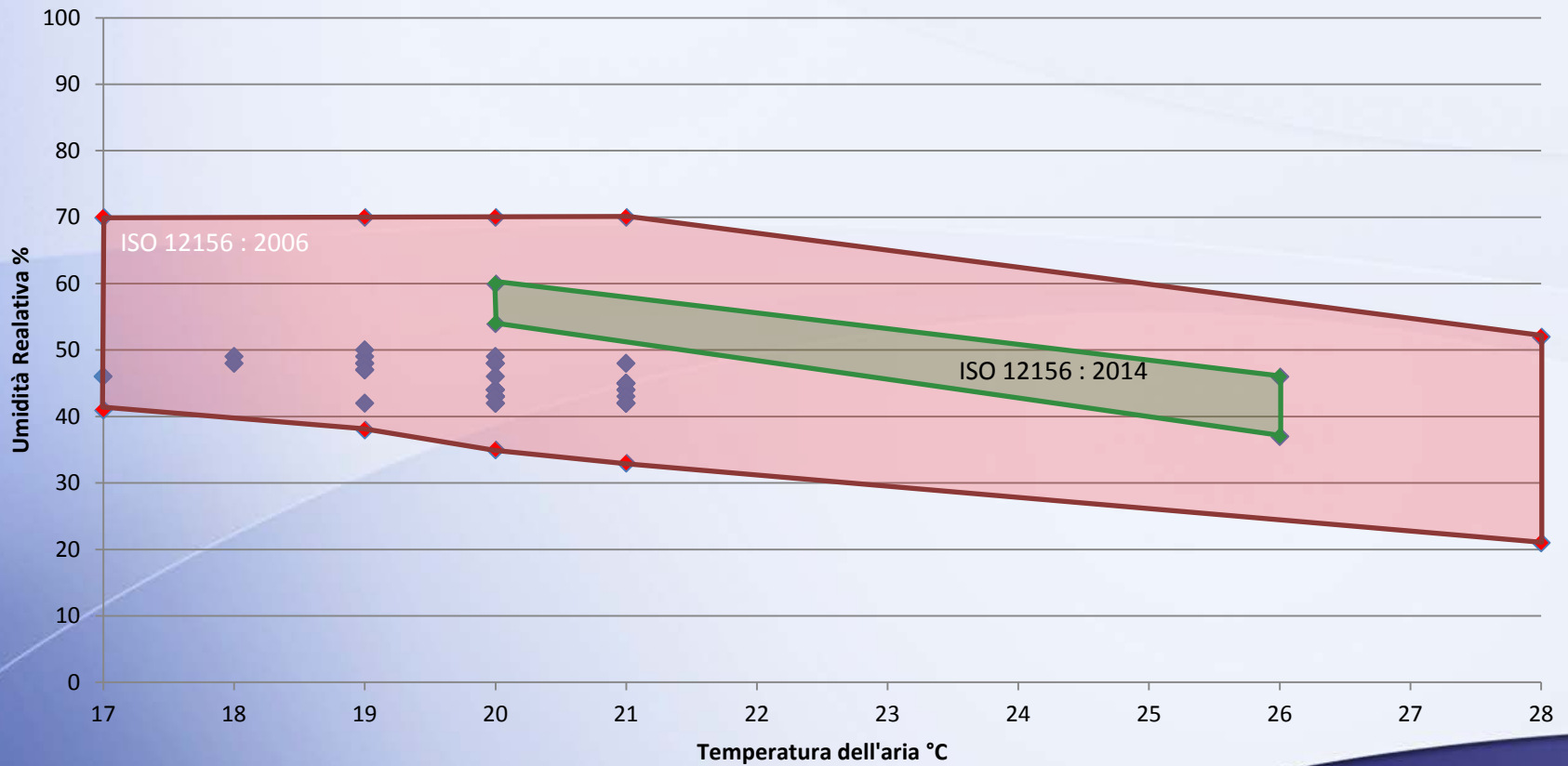
Matrice 2 – Risultati dei controlli di precisione

	HQC Day 1,6,9	LQF Day 1,6,9	BF, Day 2
	437	682	600
	440	646	596
	429	645	596
	/	/	592
Differenza max	11	37	8

- Sia il carburante base (BF) che i carburanti QC rientrano nella precisione del metodo

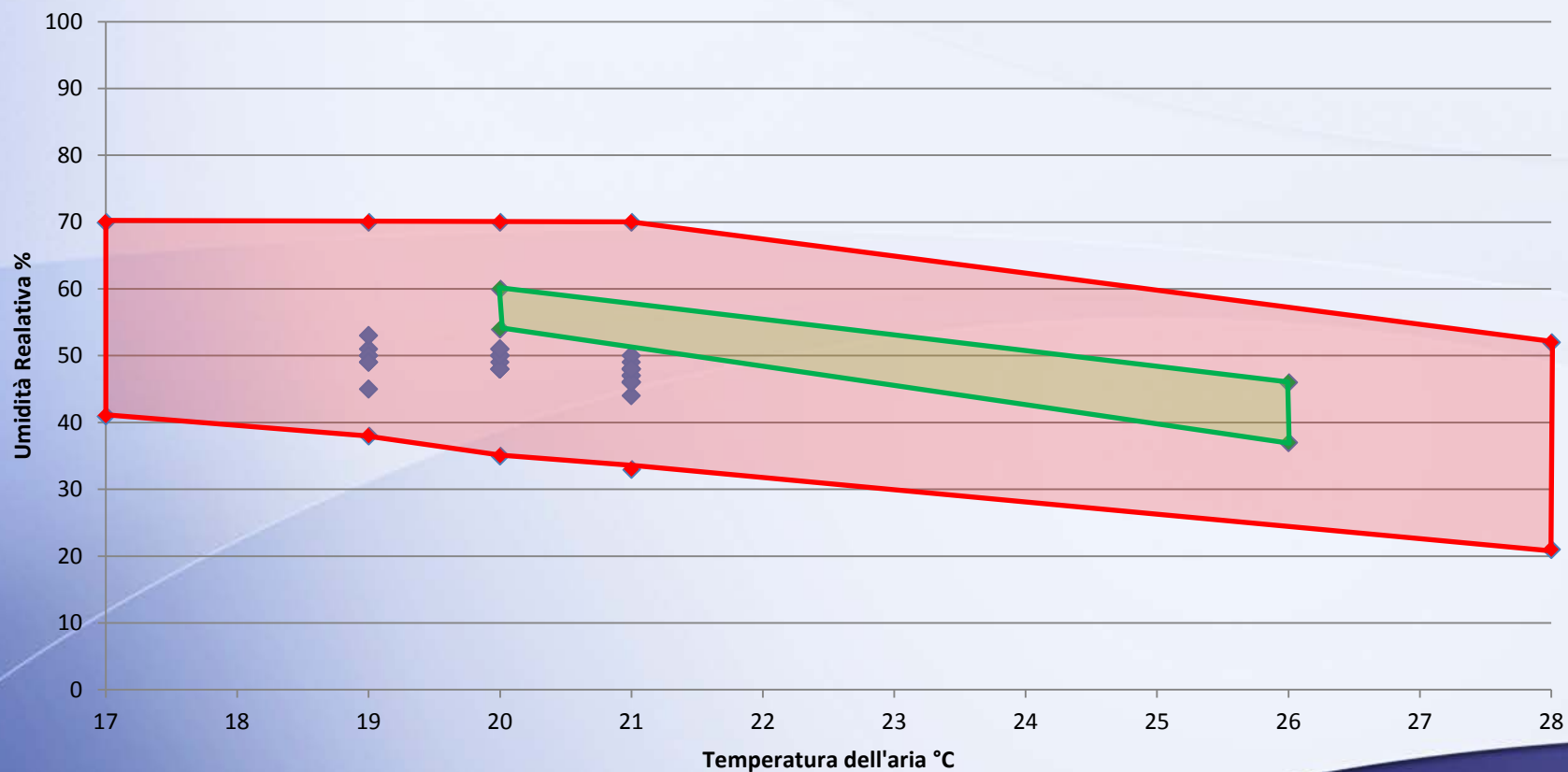
Confronto 12156 2006 vs 2014

Temperatura ed Umidità Iniziale

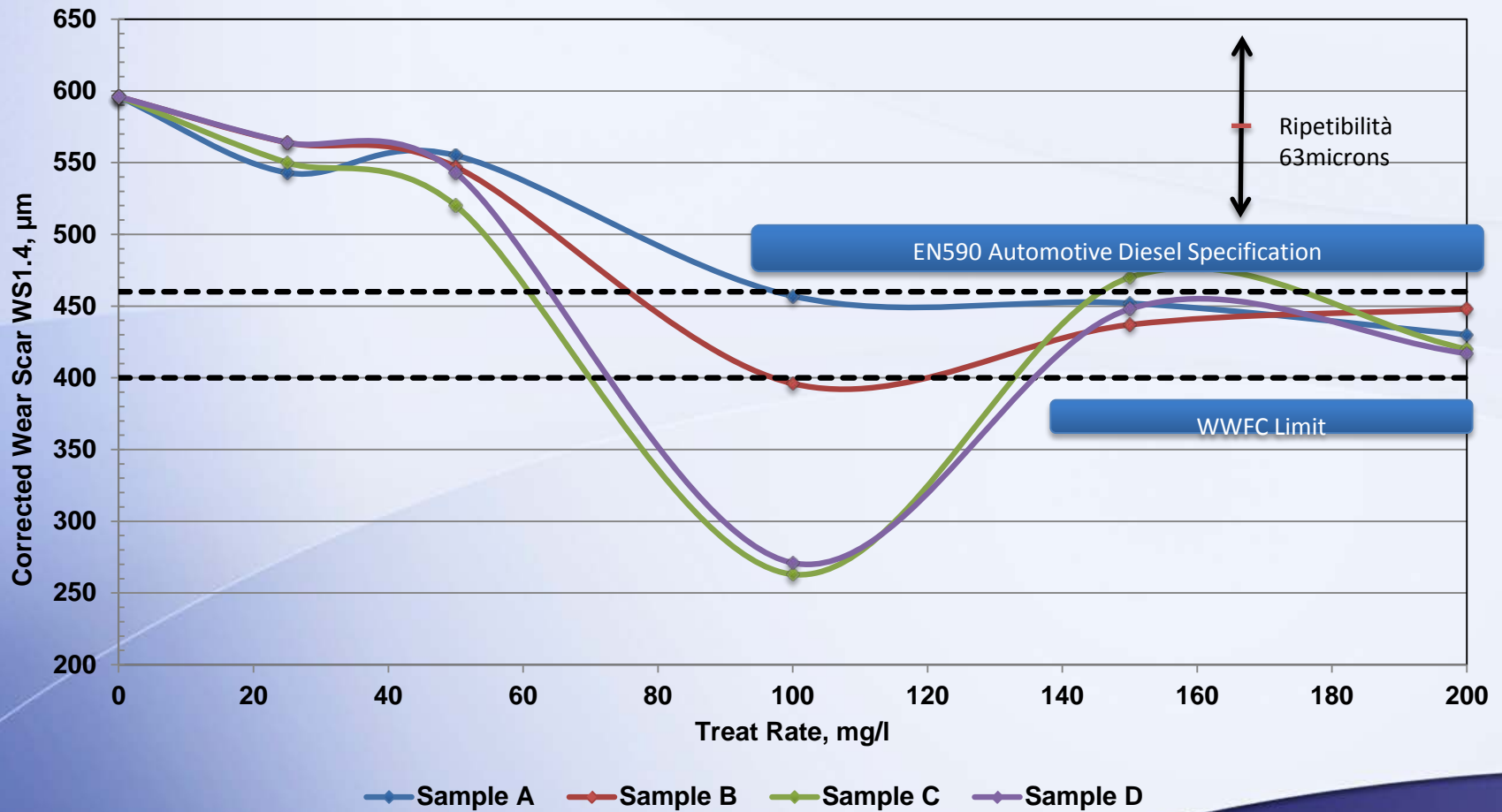


Confronto 12156 2006 vs 2014

Temperatura ed Umidità Finale



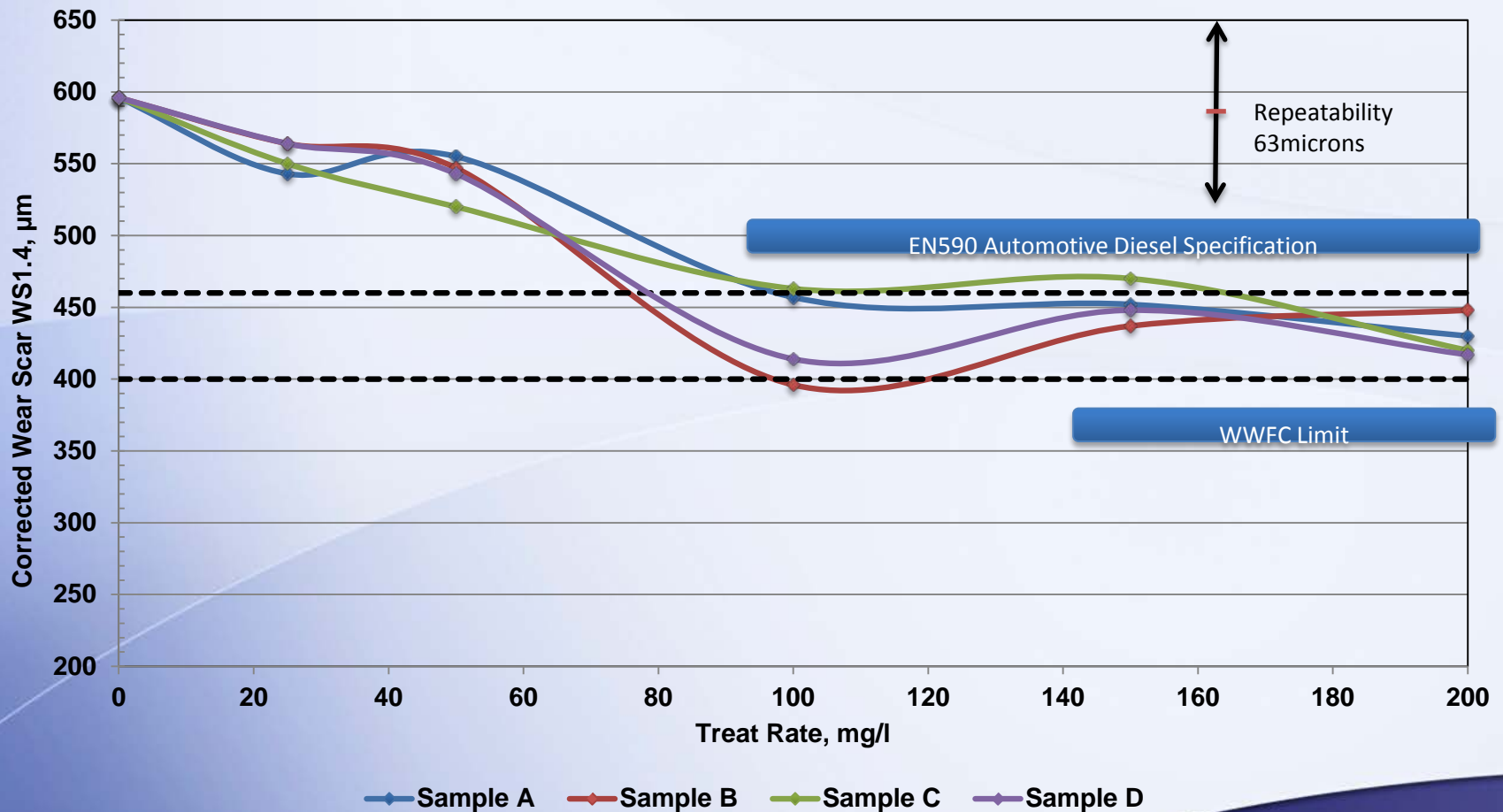
Matrice 2 – Curve di risposta



Matrice 2

- I risultati sono più coerenti tra i diversi additivi
- La risposta per i diversi additivi è simile
- La barra di errore indica una minor variabilità della risposta
 - Si evidenziano solo due possibili “outliner”
- La slide successiva mostra le curve di risposta quando gli “outliner” sono stati ri-analizzati

Matrice 2 – Include il valore ottenuto dalla ri-analisi dei due “outliner”



Conclusioni

- La precisione del metodo HFRR è un fattore molto importante quando si devono valutare additivi lubricity improver.
- Innospec ha analizzato diversi additivi lubricity improver a base mono acido seguendo due diverse matrici analitiche
- Le analisi condotte per caratterizzare gli additivi dimostrano che i campioni sono chimicamente equivalenti
- Matrice 1 : i risultati sono molto variabili e molti non rientrano nella precisione del metodo
- Matrice 2 : più rigorosa, indica che gli additivi hanno prestazioni simili ed una minor variabilità
- Il lavoro svolto dimostra che quando vengono sottoposti ad analisi HFRR additivi chimicamente equivalenti si può osservare una risposta variegata
- Quando si valutano additivi lubricity improver di diversi fornitori si deve seguire un rigido protocollo analitico al fine di massimizzare la precisione e assicurare una valutazione più accurata per ogni additivo.



Tecnologie alternative

innospec

Differenti tecnologie per Lubricity Improver

- Monoacido

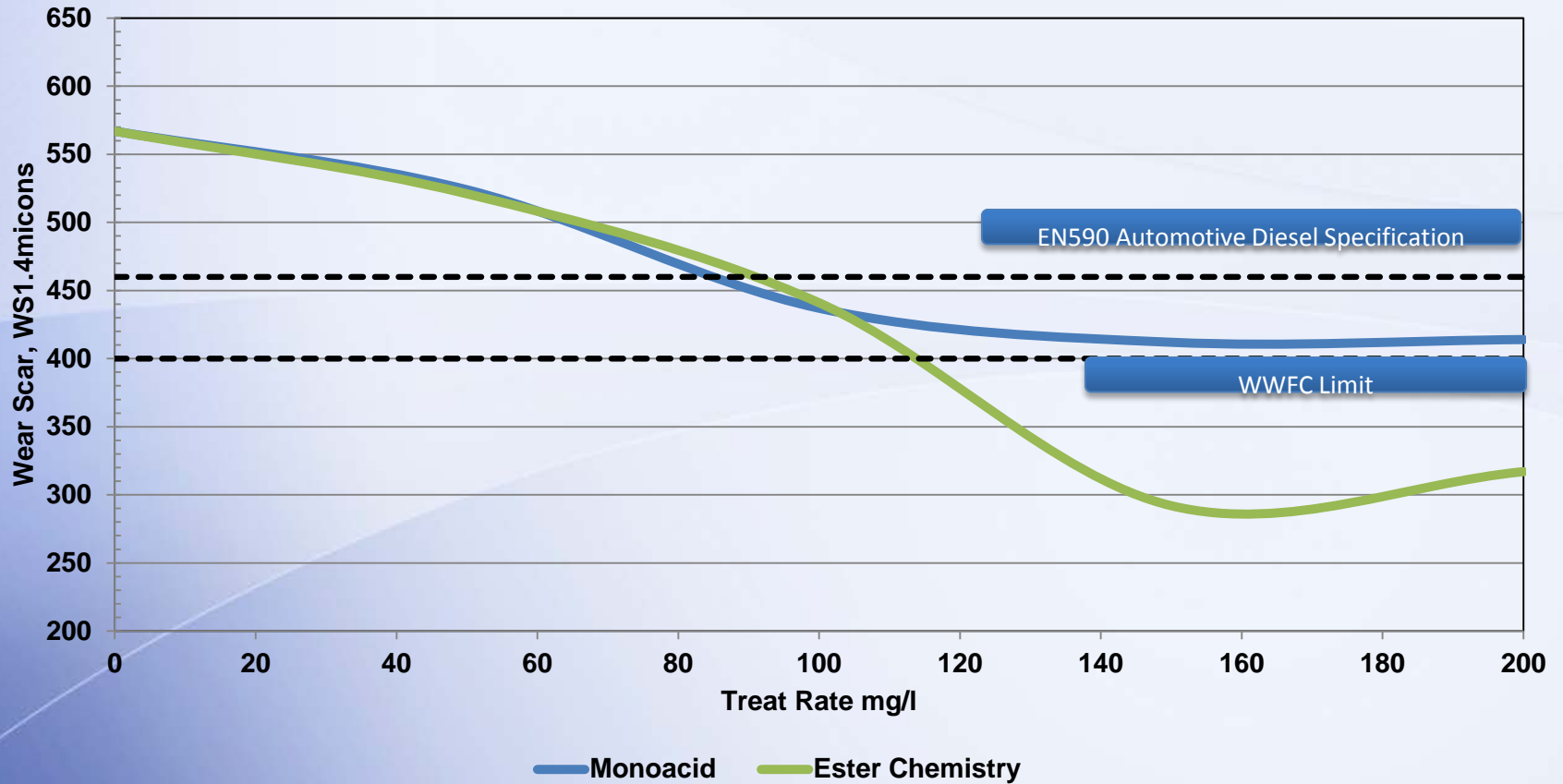
- Acidi mono carbossilici naturali
- Creano molto velocemente un film protettivo che permette di trarre 460µm WSD
- La forza/resistenza del film protettivo è relativamente debole – può avere problemi con specifiche più restrittive di WSD (i.e. 400µm)
- Sono più influenzati dalla variabilità del carburante (grezzi, idroprocessing, viscosità, etc.) = variabilità di dosaggio

- Esteri

- Tecnologia chimica completamente sintetica
- Il film protettivo si forma più lentamente – di norma richiede un dosaggio superiore per raggiungere 460µm di WSD
- La forza/resistenza del film protettivo è molto elevata – ideale per raggiungere in maniera affidabile 400µm di WSD
- Maggior resistenza alla variabilità del carburante = dosaggio più uniforme

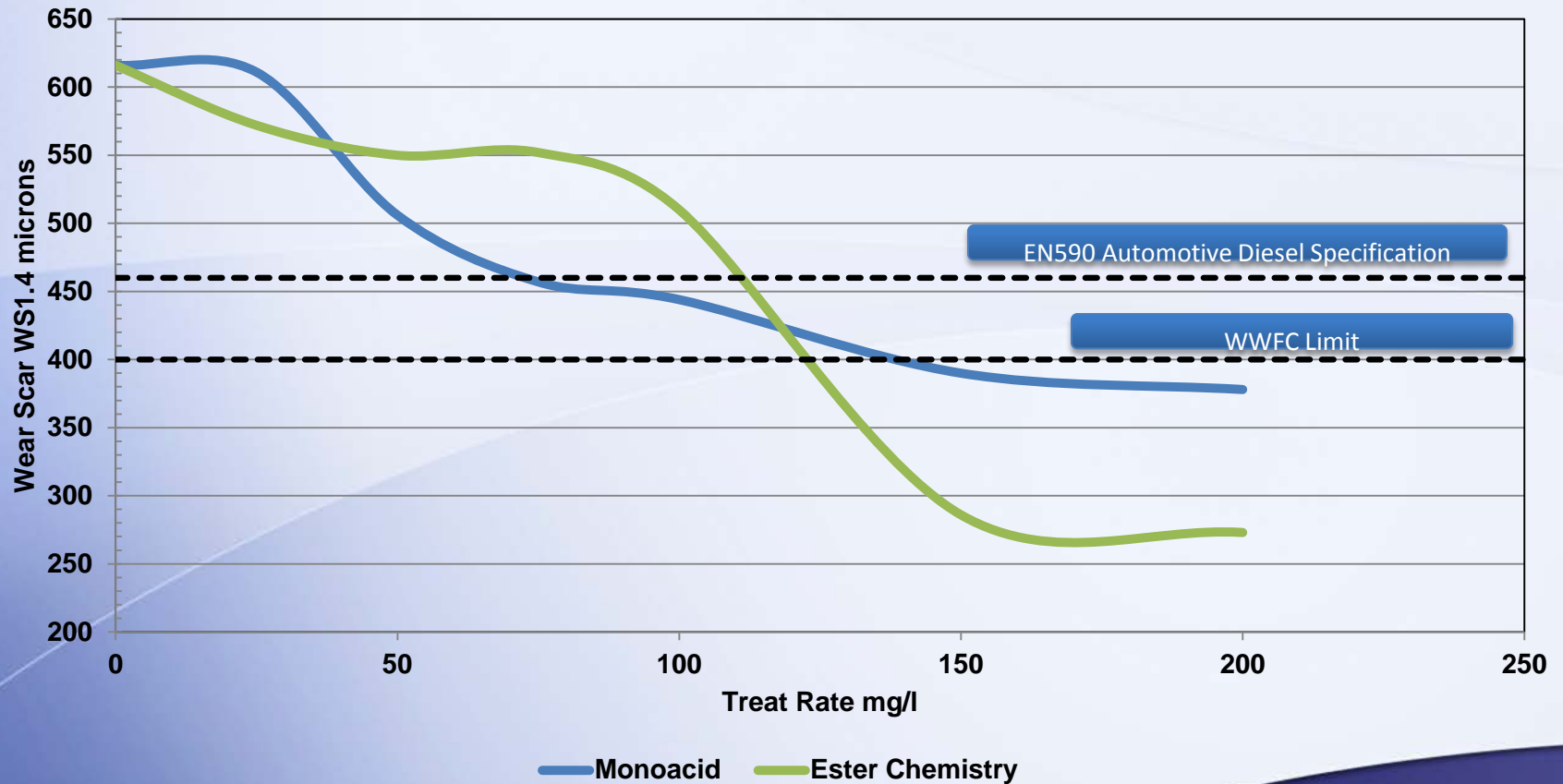
Comparazione delle prestazioni – Carburante 1

EN 590 Diesel Fuel



Coparazione delle prestazioni – Carburante 2

European EN 590 Diesel Fuel



Conclusioni

- La lubricità del carburante dipende da numerosi fattori
- Gli additivi a base estere sono più adatti qualora vengano richieste specifiche HFRR più restrittive WSD (ad esempio 400µm)
- LA tecnologia a base di estere è più robusta con dosaggi più uniformi per specifiche di 400µm
 - Produzione più affidabile
 - Operabilità meno variabile e meno disturbata
 - In grado di soddisfare eventuali richieste di una maggiore lubricità del gasolio