

Samenstellig en vervaardiging van basisoliën (II)

1	Smeermiddelchemie.....	3
1.1	Functionele groepen	3
2	Minerale basisolie.....	4
2.1	Verwijdering van aromaten	4
2.2	“Dewaxing”	4
2.3	Toevoegen van waterstof	4
2.3.1	“Hydrofinishing “	4
2.3.2	“Hydrorefining”	4
2.3.3	“Hydrocracking”	5
2.4	Meest gebruikte typen minerale basisolie	5
3	Synthetische basisoliën.....	5
3.1	Poly-alfa-olefinen	6
3.2	Synthetische esters.....	7
3.2.1	Organische esters	7
3.2.1.1	Diesters.....	7
3.2.1.2	Polyolesters	8
3.2.2	Anorganische esters	8
3.2.2.1	Fosfaatesters.....	8
3.3	Polyalkeenlycolen	9
3.4	Siliconen	10
4	Plantaardige basisoliën	10
4.1	Castorolie (ricinusolie).....	12
4.1	Castorolie (ricinusolie).....	13
4.2	Raapolie	13
4.3	Uit plantaardige olie vervaardigde synthetische esters	13

1 Smeermiddelchemie

Aardolie bestaat nagenoeg volledig uit koolwaterstoffen, verbindingen van koolstof en waterstof. De belangrijkste typen verbindingen zijn de alkanen, alkenen, cyclo-alkanen, aromaten en carbonzuren, alsmede combinaties daarvan. Daarnaast komen er in beperkte mate andere elementen in voor als zwavel, zuurstof en stikstof. Daarbij gaat het meestal om verontreinigingen die bij het verwerkingsproces tot smeeroilie zo goed mogelijk worden verwijderd.

Aardolie (en ook smeeroilie) is dus geen enkelvoudige stof: in een smeeroilie kunnen honderden verschillende koolwaterstofverbindingen voorkomen. Het gaat daarbij om verbindingen met ongeveer 15 tot 40 koolstofatomen ($C_{15} \dots C_{40}$). Het aantal mogelijke stoffen is mede zo hoog omdat van stoffen met meer dan 4 C-atomen "isomeren" bestaan: stoffen met dezelfde molecuulformule, maar met een andere structuur. Bij toenemend aantal C-atomen loopt het aantal mogelijke isomeren door de toenemende vertakkingsmogelijkheden snel op. In de tabel is voor een aantal alkanen het aantal isomeren aangegeven. Voor de alkanen zoals die in smeeroilie voorkomen kan het aantal mogelijke isomeren tot in de miljarden lopen! Ook alkenen, cycloalkanen en aromaten kennen isomeren.

C_6H_{14}	5	$C_{10}H_{22}$	75
C_7H_{16}	9	$C_{15}H_{32}$	4.347
C_8H_{18}	18	$C_{20}H_{42}$	366.319
C_9H_{20}	35	$C_{30}H_{62}$	4.111.846.763

Tabel 1: Mogelijk aantal isomeren van enkele alkanen

Bij synthetische producten is de veelvoud van stoffen kleiner, omdat er via het productieproces enige sturing mogelijk is. Ook synthetische smeermiddelen zijn echter zeker geen enkelvoudige stoffen. Bij plantaardige smeermiddelen kan eveneens een zeer grote variatie optreden, beïnvloedt door natuurlijke invloeden als groeiomstandigheden, bodemstructuur, regenval, klimaat etc. Smeermiddelen zijn dus altijd complexe mengsels van zeer veel stoffen, in te delen in een beperkt aantal chemische hoofdgroepen.

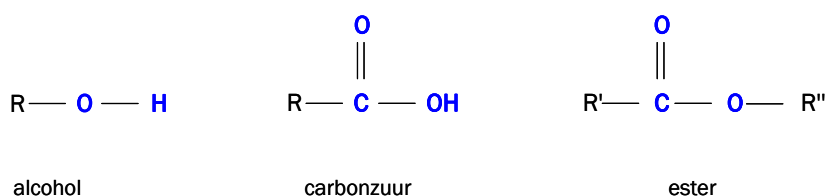
1.1 Functionele groepen

De eigenschappen van een bepaalde chemische stof worden in hoofdzaak bepaald door de aanwezigheid van bepaalde typen chemische verbindingen. Men spreekt van "functionele groepen", bepaalde bestanddelen van een molecuul die in hoge mate het gedrag van de stof als geheel bepalen.

Belangrijke functionele groepen bij smeermiddelen zijn carbonzuren, esters, en alcoholen. Daarnaast is de zogenaamde "alkylgroep" belangrijk. Een alkylgroep is een alkaan waarbij een van de waterstofatomen ontbreekt, zodat het onvolledige molecuul zich ergens aan kan binden.

Voorbeelden van alkylgroepen zijn methyl ($-CH_3$), ethyl ($-CH_2CH_3$), propyl ($-CH_2CH_2CH_3$), in formules vaak aangeduid met de letter R. R staat dan voor "rest van het molecuul" en kan dus zowel een korte of een lange keten voorstellen, maar eventueel ook een cyclische verbinding.

Iedere functionele groep leidt tot een kenmerkend (chemisch) gedrag.



Afbeelding 1: Voorbeelden van functionele groepen

2 Minerale basisolie

Bij de productie van minerale basisolie zijn de belangrijkste processen:

- scheiding naar kooktraject (“*gefractioneerde destillatie*”)
- verwijdering van aromaten
- verwijdering van wasvormende alkanen (“*dewaxing*”)
- toevoegen van waterstof om dubbele bindingen en verontreinigingen te verwijderen (“*hydroprocessing*”)
 - “*hydrofinishing*”
 - “*hydrorefining*”
 - “*hydrocracking*”

Het eerste proces (destillatie) is een zuiver fysisch proces, waarbij stoffen worden gescheiden naar kooktraject. Bij de andere processen wordt gebruik gemaakt van de chemische verschillen tussen stoffen om een bepaalde verandering door te voeren.

2.1 Verwijdering van aromaten

Na de destillatieprocessen is de eerste handeling het verwijderen van aromaten uit de verkregen grondstoffen. Dit staat bekend als “selectieve extractie”. Het principe berust op het vermengen van de smeeroliegrondstof met een oplosmiddel waarin bepaalde stoffen wel en andere niet oplossen (“*solvent extraction*”). Daarbij ontstaan twee fasen die eenvoudig kunnen worden gescheiden. Het oplosmiddel kan later worden teruggewonnen door het mengsel van oplosmiddel en de erin opgeloste stoffen te verhitten waarbij het oplosmiddel verdampt en als gas kan worden opgevangen. Bij afkoeling van het zo verkregen gas ontstaat weer het oorspronkelijke oplosmiddel dat dan opnieuw kan worden gebruikt.

2.2 “Dewaxing”

Bij het “dewaxing” proces worden lange koolstofketens met een te hoog stolpunt verwijderd. Het principe is dat de smeeroliegrondstof wordt gemengd met een oplosmiddel en dan wordt afgekoeld in een “*chiller*”. De zware bestanddelen worden vast en de lichtere blijven in oplossing. Door vervolgens het vloeibare deel te scheiden van het vaste deel en dit te verwarmen kan het oplosmiddel worden uitgedampt en het zo verkregen gas door condensatie weer vloeibaar worden gemaakt en worden hergebruikt. De wasachtige stoffen vormen een grondstof voor allerlei andere producten, de geëxtraheerde oplosbare bestanddelen dienen als smeeroliegrondstof.

2.3 Toevoegen van waterstof

In de zo verkregen producten kunnen nog dubbele bindingen voorkomen en ook verontreinigingen als zwavel en stikstof. Deze kunnen worden verwijderd door de grondstof in contact te brengen met waterstof (H), waarbij de dubbele bindingen en verontreinigingen verdwijnen en waterstof de plaats van de “verontreinigingsatomen” inneemt en de door het open breken van de dubbele bindingen vrijgekomen bindingsmogelijkheden opvult. Men onderscheidt drie verschillende processen: “*hydrofinishing*”, “*hydrotreating*” en “*hydrocracking*”.

2.3.1 “Hydrofinishing”

Met “hydrofinishing” wordt bedoeld het verwijderen van verontreinigingen als zwavel en sporen van stikstof en zuurstof door de betreffende atomen door waterstofatomen te vervangen. De structuur van het koolwaterstofskelet wordt daarbij niet veranderd, aanwezige “weeffouten” in de vorm van dubbele bindingen (zoals die voorkomen in alkenen en aromaten) blijven in principe intact. Er is alleen sprake van “substitutie door waterstof”, niet van “waterstofadditie”.

2.3.2 “Hydrorefining”

“*Hydrorefining*” is het omzetten van alkenen (“*olefinen*”) in alkanen (“*paraffinen*”) en van aromaten in cycloalkanen (“*cycloparaffinen*”); de dubbele bindingen worden vervangen door enkele, waarvoor per dubbele binding twee waterstofatomen moeten worden toegevoegd (“*waterstofadditie*”, “*hydrogenatie*”).

2.3.3 “Hydrocracking”

“Hydrocracking” is het omvormen van zware in lichtere fracties, waarbij tegelijk verzadiging plaatsvindt. Dit proces wordt ook wel “severe hydrotreatment” genoemd. De resulterende grondstoffen staan bekend als “onconventionele basisoliën”, of als “chemically modified mineral oils”.

Er vinden hier tegelijkertijd verschillende reacties plaats: langere molecuulketens worden in stukken gebroken, de molecuulringen van cycloalkanen en -alkenen (naftenen en aromaten) worden opengebroke en onverzadigde verbindingen worden omgevormd tot verzadigde door het opnemen van waterstofatomen. Bovendien worden zwavel en stikstof verwijderd. Er ontstaat een basisolie met een sterk “paraffinisch” karakter.

Bij het hydrocracking proces kan zowel worden uitgegaan van de zwaardere fracties uit het “solvent refining” proces, als van de was, die uit de smeeroliefractie is verwijderd tijdens het “dewaxing proces”. Deze was bestaat in principe uit zuivere alkanen, voornamelijk met rechte ketens. Bij een juiste instelling van het proces vindt “isomerisatie” plaats: er ontstaan “iso-alkanen”: alkanen met vertakte ketens. Dit proces wordt “hydro-isomerisatie” genoemd. De gevormde iso-alkanen lijken in structuur en eigenschappen sterk op synthetische poly-alfa-olefinen, maar kennen een hogere mate van vertakking en een hoger aantal isomeren en meer variatie in het aantal koolstofatomen per molecuul. Het gevolg is een grotere eenvormigheid dan bij standaard minerale basisolie, maar niet zo vergaand als bij PAO's. Dit weerspiegelt zich in de eigenschappen: het stolpunt ligt lager dan van conventionele basisolie, maar niet zo laag als dat van PAO's, het additievenoplossend vermogen is beduidend beter dan bij de meer eenvormige PAO's.

2.4 Meest gebruikte typen minerale basisolie

Voor de samenstelling van minerale smeermiddelen worden overwegend Groep I producten gebruikt, Groep III producten alleen in hoogwaardige producten waar de hogere prijs is gerechtvaardigd. Het gebruik van Group II producten zal naar verwachting sterk stijgen naarmate de beschikbare hoeveelheid daarvan op de markt toeneemt. Ze vormen zowel een beter alternatief voor Groep I producten als een goedkoper alternatief voor Groep III producten, wanneer de extra kwaliteit daarvan niet echt essentieel is. Daarnaast worden “naftenische” MVI basisoliën gebruikt om een voldoende laag stolpunt te verkrijgen wanneer temperatuurbestendigheid geen grote rol speelt en/of om het additievenoplossend vermogen te vergroten. Complete smeermiddelen op basis van minerale olie bevatten meestal een mengsel van verschillende minerale basisoliën.

Ook worden minerale basisoliën wel gecombineerd met synthetische basisvloeistoffen of met producten van plantaardige oorsprong (“compoundering”) om bepaalde karakteristieke eigenschappen te verkrijgen.

3 Synthetische basisoliën

Synthetische basisoliën worden toegepast wanneer met minerale basisolie niet aan de gewenste technische vereisten kan worden voldaan en de marktomstandigheden toepassing op economisch verantwoorde wijze toelaten. Synthetische basisoliën zijn altijd aanzienlijk duurder dan minerale basisolie.

De eisen die worden gesteld aan synthetische basisolie zijn niet anders dan bij minerale basisolie: ook in dit geval moet de basisvloeistof in staat zijn om zich goed te hechten aan loopvlakken, in staat zijn loopvlak scheiding te bewerkstelligen door voldoende viscositeit en in het algemeen compatibel te zijn met de materialen waarmee de vloeistof in contact komt. Er zijn talloze vloeistoffen die aan deze criteria voldoen. Afgezien van de verschillen in chemische opbouw zitten de onderlinge verschillen en de verschillen met minerale olie vooral in het toelaatbare temperatuurbereik, het oplossend vermogen van bepaalde gassen, het geschikt zijn voor gebruik in toepassingen waar beperkingen worden gesteld aan de toxiciteit (voedingsmiddelenindustrie) en in de mate van biologische afbreekbaarheid.

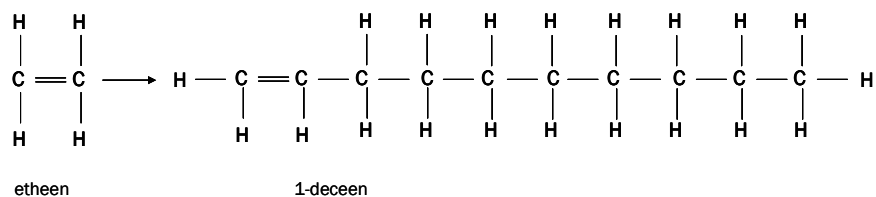
De meest gebruikte synthetische basisolien zijn:

- poly-alfa-olefinen (PAO's)
- esters
 - organische esters
 - diesters
 - polyol esters
 - fosfaatesters
- polyalkeenglycolen
- siliconen

Naast deze zijn er vele andere: PIO's, polymeeresters, gealkyleerde aromaten, polyfenylethers, perfluor-alkylpolyethers, cyclische koolwaterstoffen, polychloortrifluorethylenen, fosfazenen, polybutenen, dialkylcarbonaten en alkylcyclopentanen. Deze worden alle op zeer kleine schaal toegepast – een gemeenschappelijk kenmerk is dat ze aanzienlijk duurder zijn dan de meer gangbare synthetische basisvloeistoffen.

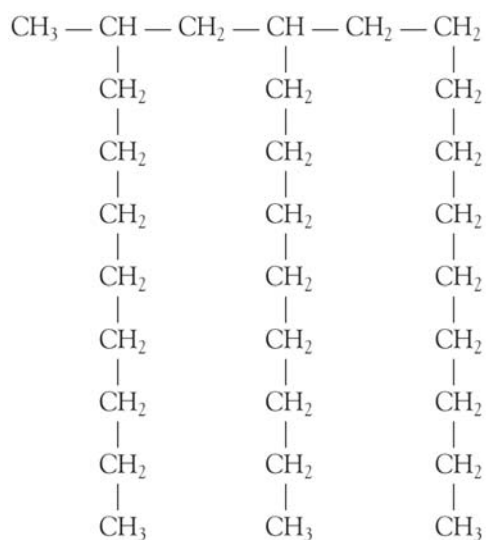
3.1 Poly-alfa-olefinen

PAO's worden op grote schaal toegepast in allerlei smeermiddelen. De eerste stap in de vervaardiging bestaat uit polymerisatie van etheen tot 1-deceen.



Afbeelding 2: Polymerisatie van etheen tot 1-deceen

In een volgend polymerisatieproces worden de 1-decenen aan een alkylgroep worden gebonden waarbij een polydeceen ontstaat.



Afbeelding 3: Structuur van een poly-alfa-oleïne

Door de polymerisatie ontstaan moleculen met de formule $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$. Dat is exact dezelfde formule als voor de alkanen in een normale minerale basisolie. Een PAO kan dan ook worden gezien als een alkaan-isomeer met een speciale structuur die niet normaal in de natuur voorkomt. De specifieke eigenschappen zijn het gevolg van die structuur: laag stolpunt, breed temperatuurbereik, goede thermische en oxidatiestabiliteit, laag oplossend vermogen voor additieven door het volledig ontbreken van cyclische verbindingen en een zekere mate van agressiviteit ten aanzien van bepaalde uit elastomeren vervaardigde afdichtingen. Door variatie in de ketenlengte van de alkylgroep kunnen moleculen worden verkregen met een verschillend aantal deceenzijtakken en daarmee verschillende viscositeiten.

Een meer recente ontwikkeling is het gebruik van 1-dodeceen in plaats van 1-deceen (C_{12} -alkeen in plaats van C_{10} -alkeen). De eigenschappen van op 1-dodeceen gebaseerde PAO's zijn ruwweg hetzelfde, met een iets minder laag stolpunt en een iets hogere VI; de vluchtigheid ligt nog lager dan bij de "klassieke" PAO's.

3.2 Synthetische esters

Synthetische esters worden verkregen door een zuur te laten reageren met een alcohol. De meest gebruikelijke combinaties zijn de volgende:

zuur	alcohol	resulterend estertype
dicarbonzuur (carbonzuur met twee carboxylgroepen)	enkelvoudige alcohol	diester
enkelvoudig carbonzuur	meervoudige alcohol (poly-alcohol, polyol)	polyolester
fosforoxychloride (POCl ₃)	alcohol	fosfaatester

Tabel 2: Mogelijkheden voor estervorming

Door keuze van het type zuur en het type alcohol kunnen allerlei verschillende esters met een verschillende mate van polariteit, biologische afbreekbaarheid en viscositeit worden gemaakt.

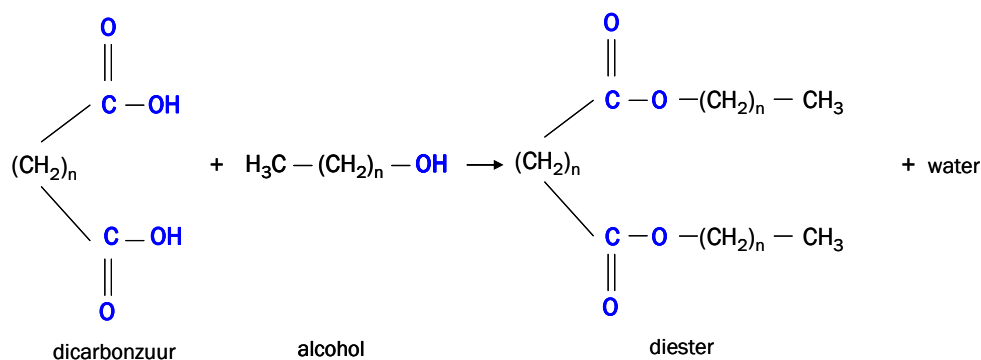
Uit esters bestaande vloeistoffen worden zowel zelfstandig als basisvloeistof voor smeermiddelen gebruikt dan wel als min of meer noodzakelijke bijmenging bij PAO's om de hechtende en additievenoplossende eigenschappen op het gewenste niveau te brengen.

3.2.1 Organische esters

Organische esters worden verkregen uit de combinatie van een organisch zuur en een alcohol. Organische zuren zijn zuren die naast zuurstof alleen koolstof en waterstof bevatten ("vetzuren": RCOOH). Alcoholen bestaan uit koolstof, waterstof alsmede een of meer OH-groepen: R(OH)_n.

3.2.1.1 Diesters

Diesters ontstaan uit de reactie van een dicarbonzuur en een enkelvoudige alcohol:

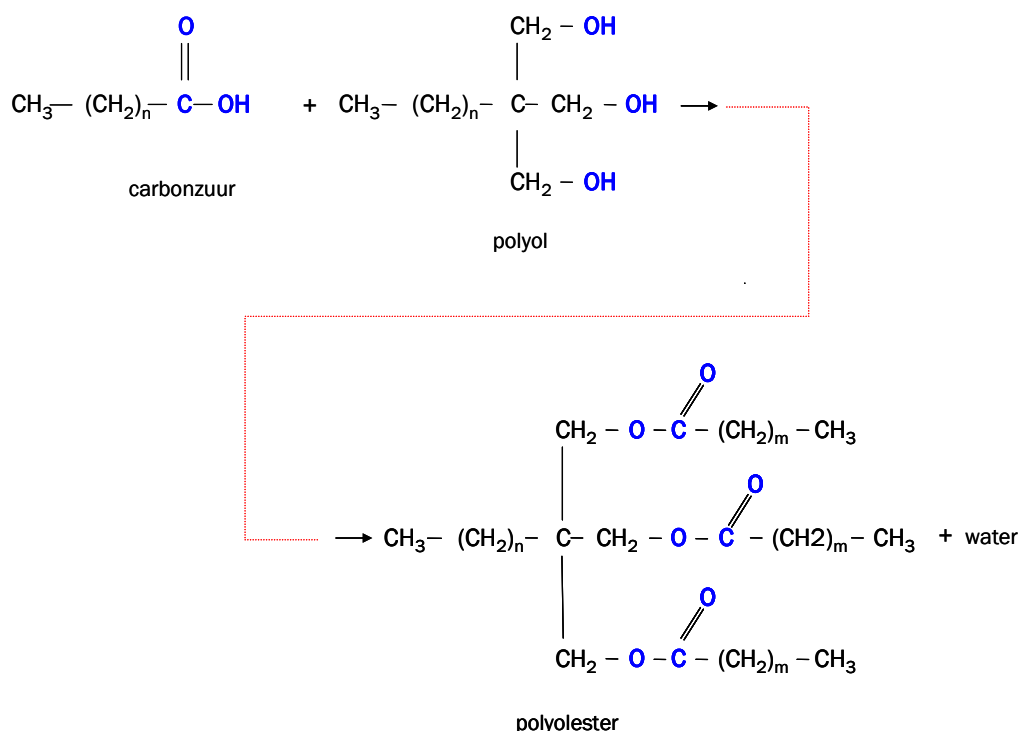


Afbeelding 4: Vorming van een di-ester

Ahankelijk van het type dicarbonzuur en het type alcohol varieert de viscositeit. Diesters zijn goed mengbaar met minerale basisolie en PAO.

3.2.1.2 Polyolesters

Polyolesters ontstaan uit de reactie van een enkelvoudig carbonzuur met een polyol:



Afbeelding 5: Vorming van een polyolester

Polyolesters zijn thermisch zeer stabiel en kennen een groter aantal mogelijke viscositeiten dan diesters. Ze zijn sterk polair, hechten zich zeer goed aan loopvlakken en geven daardoor een aanzienlijk lagere mate van wrijving dan met minerale olie of PAO mogelijk is. Ze zijn goed biologisch afbreekbaar en zeer geschikt voor gebruik in combinatie met moderne koudemiddelen. Door de sterke polariteit kunnen soms problemen optreden met bepaalde typen afdichtingsmateriaal (opzwellen). Behalve in olie voor koelcompressoren worden polyolesters vooral toegepast in biologisch afbreekbare tweetakt motorolie en in hydrauliekolie.

3.2.2 Anorganische esters

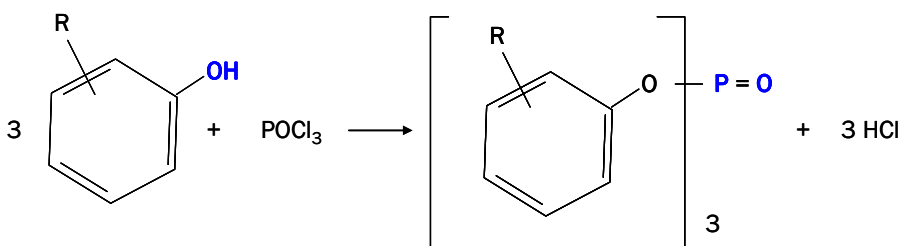
Anorganische esters zijn esters gebaseerd op de combinatie van een anorganisch zuur met een alcohol. Als alcohol worden zowel enkelvoudige als meervoudige alcoholen gebruikt waarbij de OH-groep zowel kan zijn gebonden aan een rechte, een vertakte of cyclische structuur. Wanneer de OH-groep is gebonden aan een cyclische structuur spreekt men van "fenol". De meest gebruikte esters gebaseerd op een anorganisch zuur ontstaan uit een verbinding van POCl₃ en een alcohol; de verzamelnaam voor dergelijke producten is fosfaatesters.

3.2.2.1 Fosfaatesters

Fosfaatesters zijn "anorganische esters", esters gebaseerd op een anorganisch zuur. Het bereik aan viscositeiten is vrij groot, de VI is laag tot zelfs negatief. Het meest opvallende kenmerk is het niet-vlamonderhoudend zijn. Met de oxiden van ferrometalen kunnen ze een verbinding aan gaan, hetgeen een goede bescherming tegen slijtage vormt (beschermende laag op het loopvlak).

De reactie waarbij ze worden gevormd is in principe omkeerbaar: bij aanwezigheid van vocht kan een fosfaatester vrij gemakkelijk weer uiteenvallen in de alcohol en het fosforzuur waaruit het werd gevormd, met hevige corrosie van metalen als gevolg. Die corrosie kan nog worden versterkt wanneer er toch al een of ander zuur aanwezig is. Om die reden is regelmatige controle op de aanwezigheid van vocht en van het zuurgetal van een op fosfaatesters gebaseerd smeermiddel aan te raden.

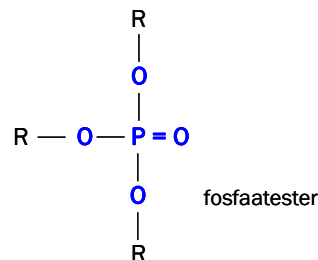
In het voorbeeld is te zien hoe uit een fenol (alcohol waarbij de OH-groep verbonden is aan een koolwaterstof met minstens één ringvormig element in de structuur) en fosforoxychloride een zogenaamde trialkylfosfaateter ontstaat.



Afbeelding 6: Vorming van een fosfaateter

Het kenmerkende element in een fosfaateter is dus een functionele groep waar fosfor verbonden is met zuurstof door een drietal enkelvoudige en één dubbele binding. In feite is dus het P-atoom in de plaats gekomen van het C-atoom in een organische ester. R in de hiernaast weergegeven structuur kan zowel een rechte of vertakte keten zijn, danwel een ringvormige structuur, afhankelijk van het gebruikte type alcohol.

Afbeelding 7: Structuur van een fosfaateter



3.3 Polyalkeenlycolen

Polyalkeenglycolen (PAG's, "polyalkyleenglycolen") worden vervaardigd door alkeenoxiden te laten reageren met een alcohol. Als grondstof worden oxiden van etheen en propeen gebruikt in verschillende verhoudingen. Die verhouding EO/PO bepaald de wateroplosbaarheid van polyalkeenglycolen:

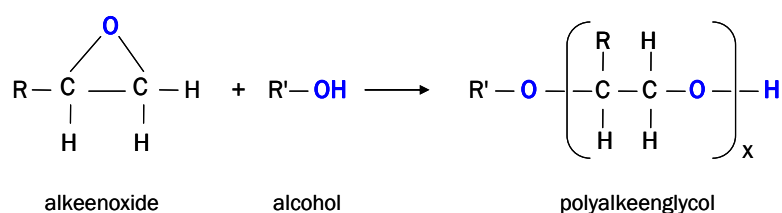
samenstelling	oplosbaarheid in water
EO 100%	volledig oplosbaar in koud water, oplosbaarheid neemt af bij toenemende temperatuur.
PO 100%	onoplosbaar in water, ongeacht de temperatuur

Tabel 3: Oplosbaarheid in water van polyalkeenglycolen

In de praktijk worden polyglycolen vervaardigt op basis van verschillende EO/PO verhoudingen. Afhankelijk van de toepassing van het uiteindelijke smeermiddel (al of niet oplosbaar in / aan te lengen met water) zal men een andere EO/PO verhouding kiezen.

In afbeelding 8 is het principe van de vervaardiging weergegeven.

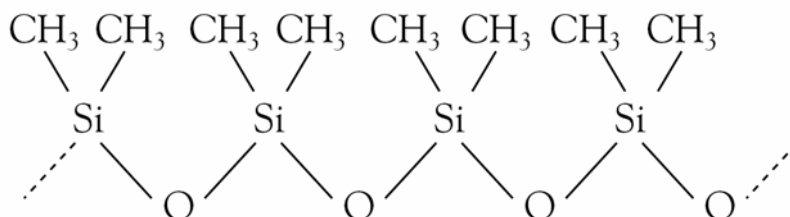
Bij de vervaardiging wordt de verbinding in het alkeenoxide tussen het O-atoom en een van de twee C-atomen opengebroukt, waarna de alkylrest van het alcohol zich aan dat zuurstofatoom hecht. De OH-groep hecht zich aan de vrijgekomen bindingsmogelijkheid van dat C-atoom. Er is dus sprake van dubbele additie.



Afbeelding 8: Vorming van een polyalkeenglycol

3.4 Siliconen

Siliconen zijn stoffen gebaseerd op moleculen opgebouwd uit silicium (Si), zuurstof, koolstof en waterstof. Het bijzondere is dat vloeistoffen op die basis chemisch inert zijn ten opzichte van de meeste materialen waarmee een smeermiddel in contact kan komen – ze gaan er geen verbinding mee aan. Dat heeft ook een keerzijde: siliconenvloeistoffen hechten niet of nauwelijks en bezitten geen grenssmeereigenschappen. Het zijn dus geen goede smeermiddelen omdat één van de voorwaarden daarvoor (goede hechting aan loopvlakken) ontbreekt. Het is maar in beperkte mate mogelijk daar door additieven verbetering in te brengen. In afbeelding 9 is een voorbeeld te zien van de chemische structuur van een siliconenvloeistof.



Afbeelding 9: Typische structuur van een siliconenskelet

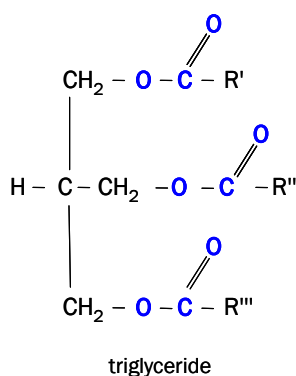
De opbouw volgt in principe de structuur RSiOR , waarbij R een enkele CH_3 -groep voorstelt of een meer complexe koolwaterstofketen. Op die manier kunnen zowel laag- als buitengewoon hoog visceuze producten worden verkregen. De Si-O hoofdketen is zeer flexibel en strekt zich bij hogere temperatuur. Daardoor vertonen siliconenvloeistoffen een aanzienlijk vlakker viscositeit-temperatuurverloop dan minerale oliën. Die flexibiliteit komt ook op andere wijze tot uiting: onder een hoge snelheidsgradient treedt “temporary shear” op, tijdelijke teruggang van de viscositeit door het “plat” worden gedrukt van de flexibele Si-O binding. De tijdelijke viscositeitsteruggang is dus het gevolg van het in een zekere mate “veerkrachtig” zijn van de moleculen, een eigenschap waar ook gebruik van gemaakt wordt als siliconen worden ingezet als dempingsvloeistof.

Toepassing als smeermiddel beperkt zich tot lichte belastingen (ontbreken van grenssmeereigenschappen!) bij hoge temperatuur, als “personal lubricant” en als warmteoverdrachtsvloeistof.

4 Plantaardige basisoliën

Plantaardige basisolie bestaat voornamelijk uit triglyceriden: tri-esters, waarvan de moleculen zijn opgebouwd uit glycerol (een alcohol) en drie carboxylzuurmoleculen (vetzuurmoleculen).

In afbeelding 10 stellen R' , R'' en R''' koolwaterstofketens voor van dezelfde of verschillende lengte (C_8 tot C_{22}). Ze kunnen zowel geheel verzadigd zijn of één of meer dubbele bindingen bevatten, afhankelijk van het vetzuur waaruit ze zijn ontstaan.



Afbeelding 10: Structuur van een plantaardige basisolie

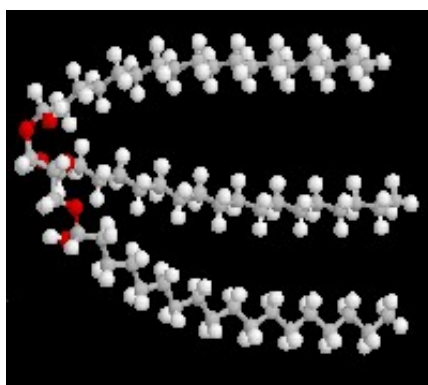
Plantaardige basisolie bestaat uit esters van natuurlijke oorsprong. Daardoor is er een grote variëteit omdat iedere plantaardige olie gekenmerkt wordt door een "eigen" combinatie van vetzuren. Die vetzuurcombinatie bepaalt voor een groot deel de eigenschappen met betrekking tot stolpunt, oxidatie- en thermische stabiliteit, polariteit en grenssmering. De meest voorkomende vetzuren hebben 18 C-atomen. In tabel 4 is aangegeven wat de belangrijkste vetzuren in een drietal plantaardige olie zijn.

olietype	meest voorkomend vetzuur	%	structuur
raapolie LEAR	oliezuur	(56 - 62%)	C18:1
raapolie HEAR	erucazuur	(45 - 55%)	C22:1
castorolie	ricinolzuur	(83 - 90%)	C18:1 OH

Tabel 4: Vetzuren in plantaardige olie

De structuur van de vetzuren wordt aangegeven door het vermelden van het aantal C-atomen en het aantal dubbele bindingen dat er in voor komt. C18:1 betekent dus 18 C-atomen met een dubbele binding, C22:1 betekent 22 C-atomen met een dubbele binding. Ricinolzuur wijkt af van alle andere vetzuren omdat het een OH-groep bevat. De in de tabel aangegeven omschrijving geeft niet aan waar de dubbele binding zit en ook niet hoe die is uitgevoerd.

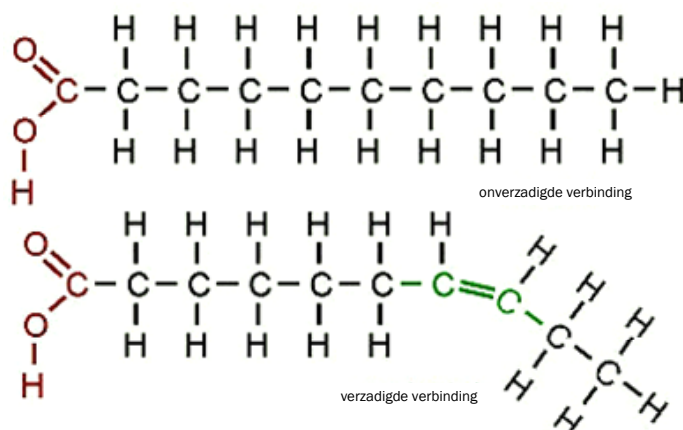
In afbeelding 11 is te zien hoe een tri-ester er ruimtelijk uit ziet, de rode bolletjes stellen de zuurstofatomen voor. In dit geval betreft het een triester met alleen enkelvoudige bindingen tussen de C-atomen.



Afbeelding 11: Ruimtelijke structuur van een tri-ester

Een tri-ester bestaat dus uit een "verzamelgroep" (glycerol) met daaraan gehecht drie lange "staarten". Bij een tri-ester met "staarten" met een dubbele binding blijken de "staarten" niet recht te zijn, maar een "knik" te vertonen.

Die “knik” is erg belangrijk: door de “knik” ontstaat er bij afkoeling minder snel kristalvorming omdat de verschillende “staarten” minder gemakkelijk in elkaar zullen haken. Het gevolg is dat plantaardige olie waarin dubbele bindingen voorkomen, een lager stolpunt hebben dan wanneer dat niet het geval is.



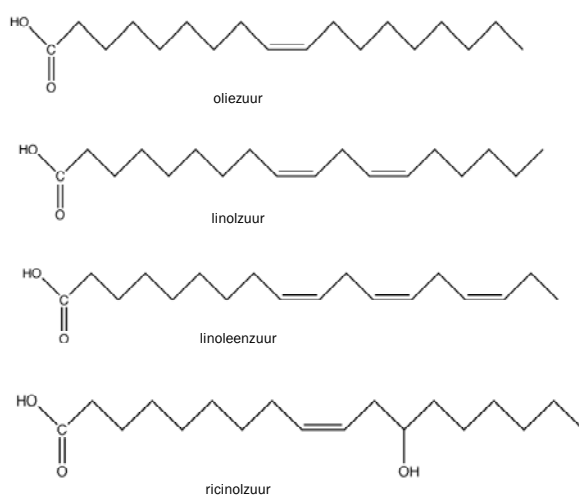
Afbeelding 12: Tweedimensionale structuur van verzadigde en onverzadigde vetzuren

Volledig verzadigde verbindingen zijn bij kamertemperatuur vast en staan bekend als “dierlijke vetten”, onverzadigde zijn vloeibaar en staan bekend als “olie”.

Van plantaardige olie kunnen dus vloeibare smeermiddelen worden gemaakt, van dierlijke vetten (waar meestal alleen verzadigde vetzuren in voorkomen) niet. Daarop is één uitzondering: in kabeljauw komt een vet voor dat desondanks vloeibaar is: levertraan. Voor smeermiddelfabricage wordt dat echter niet gebruikt, traditioneel is het een belangrijke leverancier van vitamine D.

Plantaardige olie als grondstof wordt zowel voor smeermiddelen gebruikt als voor spijsolie – voor zowel humane voeding als voor smeermiddelen wordt de voorkeur gegeven aan olie met relatief veel onverzadigde vetzuren. Bij smeermiddelen vanwege het lagere stolpunt, bij spijsolie vanwege het feit dat ze minder bijdragen aan cholesterolopbouw. Een nadeel van de dubbele binding bij smeermiddelen is een grotere gevoeligheid voor oxidatie.

De structuur van voor smeermiddelen belangrijke vetzuren blijkt uit afbeelding 13.



Afbeelding 13: Structuur van de voor smeermiddelen belangrijkste vetzuren

4.1 Castorolie (ricinusolie)

Castorolie wordt verkregen uit de bonen van de ricinusplant. Het is een triglyceride, die voor ca 90 % is opgebouwd uit ricinolzuur, een enkelvoudig onverzadigd vetzuur (met één dubbele binding dus). De ricinolzuurketen bevat bovendien een hydroxylgroep (- COH), die zich gemakkelijk aan metalen loopvlakken hecht en waaraan castorolie zijn goede grenssmeringseigenschappen dankt. De globale samenstelling blijkt uit de tabel. Castorolie bestaat uit meer dan 95% uit onverzadigde vetzuren. Castorolie kent ook een medische toepassing: onder de naam "Haarlemmer olie" wordt het traditioneel toegepast als laxemiddel.

vetzuur	structuur	castorolie	raapolie	
ricinolzuur	C18:1 OH	90%	-	onverzadigde vetzuren
oliezuur	C18:1	5%	63%	
linolzuur	C18:2	3%	21%	
linoleenzuur	C18:3	<1 %	11%	
erucazuur	C22:1	-	<2%	verzadigde vetzuren
stearinezuur	C18:0	<1%	<2%	
palmitinezuur	C16:0	<1%	<4%	

Tabel 5: Samenstelling van castorolie en raapolie

4.2 Raapolie

Raapolie of canola olie wordt gewonnen uit raapzaad (en beslist niet uit koolzaad!). Het verschilt ten opzichte van andere plantaardige oliën, doordat het "erucazuur" bevat, wat in de meeste plantaardige oliën niet voorkomt.

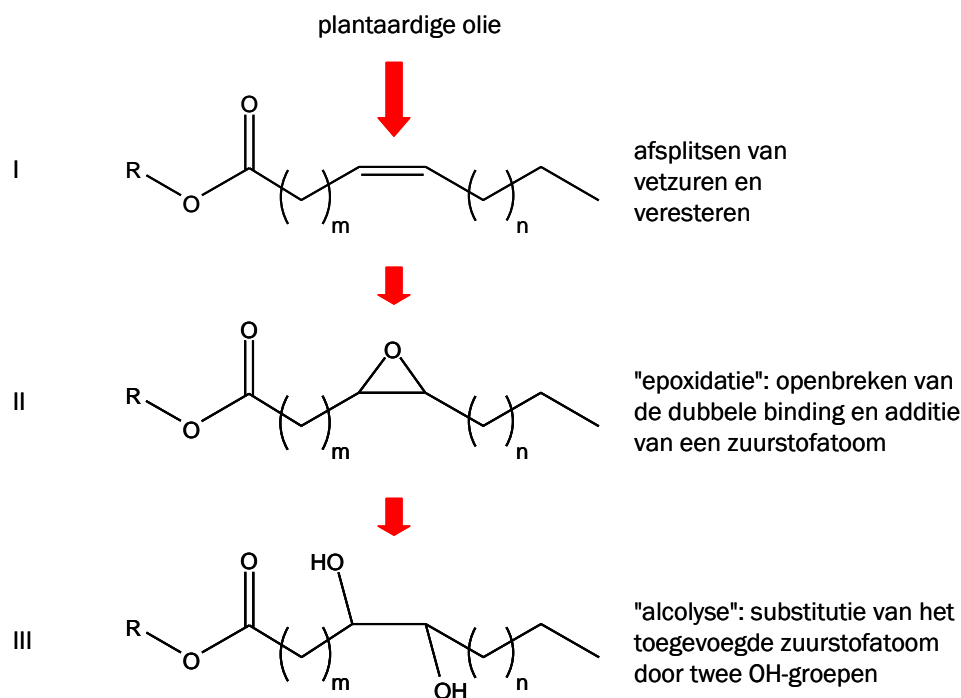
Raapolie of raapzaadolie ("*rapeseed oil*", "*canola*") is een plantaardige olie die koudgeperst wordt uit de zaden van raapzaad (*Brassica rapa* L. syn. *Brassica rapa* ssp. *oleifera*). Raapolie mag niet verward worden met het Engelse "*rape oil*" en het Duitse "*Rapsöl*", omdat die olie afkomstig is uit de zaden van koolzaad. Ook wordt in Nederland koolzaadolie ten onrechte wel aangeduid als raapzaadolie. Voor toepassingen als "biodiesel" is raapolie geheel verdrongen door de goedkopere koolzaadolie, als smeermiddel echter bepaald niet.

De conventionele soorten bevatten ruwweg 40 à 50 % erucazuur. Inmiddels worden gewassen geteeld die weinig of zelfs in het geheel geen erucazuur bevatten. Als smeermiddel wordt raapolie met een laag gehalte aan erucazuur en een hoog gehalte aan oliezuur toegepast. Net als ricinolzuur heeft oliezuur één dubbele binding, waardoor deze oliesoort een behoorlijke oxidatie-, thermische en hydrolytische stabiliteit bezit, bij een voldoende laag vloeipunt.

Raapolie (LEAR) wordt onder andere toegepast als smeermiddel in staalwalserijen, bij draadtrekken, in snijoliën en als lossingsmiddel. Als "*biologisch afbreekbare hydraulische vloeistof*" wordt raapolie toegepast in mobiele hydraulische systemen, bij voorbeeld in de bosbouw. Het heeft een hoge viscositeitsindex, goede smeringseigenschappen en wordt goed verdragen door de gangbare afdichtingsmaterialen en lakken. Het temperatuurbereik is echter lager (-10 °C tot 70 °C) dan dat van minerale oliën; ook is raapolie gevoeliger voor veroudering.

4.3 Uit plantaardige olie vervaardigde synthetische esters

Uit het vooraande is duidelijk geworden dat smeermiddelen op basis van plantaardige olie uitstekende smeermiddelen zijn, maar dat het temperatuurbereik en ook de weerstand tegen veroudering in veel gevallen minder goed is dan gewenst. Om die reden worden de van planten afkomstige triglyceriden wel gesplitst in de oorspronkelijke bestanddelen (alcoholen en vetzuren). De vetzuren worden dan vervolgens aan een nieuw veresteringsproces onderworpen, waarbij aanwezige dubbele bindingen worden opgeheven. Dit levert zeer goed biologisch afbreekbare esters op, met een hogere VI, een breder temperatuurbereik en een goede thermische- en oxidatiebestendigheid. Een voorbeeld van een dergelijk proces is op de volgende bladzijde in afbeelding 14 schematisch weergegeven.



Afbeelding 14: Vervaardiging van "dedicated" esters uit natuurlijke esters

Een andere methode om plantaardige olie te verkrijgen met betere eigenschappen is het veranderen van de plant zelf, hetzij door selectie en veredeling, hetzij door – politiek niet algemeen aanvaarde – genetische manipulatie. Op dit moment is genetische manipulatie vooral gericht op het verbeteren van gewasopbrengst, resistentie tegen insecticiden en droogte, maar het is denkbaar dat in de toekomst specifieke "smeerolieplanten" zullen ontstaan.