

OXIDAČNÍ TESTY PRŮMYSLVÝCH A MOTOROVÝCH OLEJŮ

Nadia Ladyka

*VŠCHT Praha, Ústav technologie ropy a alternativních paliv, Technická 5, 166 28 Praha 6
e-mail: Nadiia.Ladyka@vscht.cz*

V článku jsou diskutovány oxidační testy používané pro hodnocení jak průmyslových maziv, tak i motorových olejů. Pozornost byla věnována nejčastěji používaným testům zahrnutým do některých ze standardizačních systémů. Testy byly rozděleny do několika skupin podle způsobu provedení a testovacích podmínek, např. testy v tlakových celách, testy s profoukáváním vzduchu apod. Zvláštní kapitolu tvoří také testy prováděné s pomocí tlakové DSC techniky. V rámci testování motorových olejů jsou často využívány i další specifické testy, jejichž stručný princip je uveden.

Klíčová slova: motorový olej, oxidační stabilita

Došlo 13. 5. 2013, přijato 20. 6. 2013

1. Úvod

Oxidace je chemický proces, který probíhá ve všech mazacích olejích a ve většině případů je zodpovědný za životnost mazacích olejů. Na oxidaci má vliv několik faktorů, z nichž nejdůležitější je teplota oleje. Čím je teplota oleje vyšší, tím rychleji oxidace probíhá. Z dalších faktorů je nutné zmínit např.:

- přístup vzduchu a jeho průnik do oleje,
- složení a kvalita základového oleje,
- kvalita a množství použitého antioxidantu,
- přítomnost oxidačních katalyzátorů, např. ořerových kovů.

Sledování oxidační stability je velmi důležité zejména v oblasti průmyslových olejů, kde úbytek antioxidantů a oxidační degradace olejů je zásadním faktorem, který ovlivňuje životnost používaného oleje. Oxidační stabilita se proto sleduje nejen u nových olejů v rámci výstupní kontroly při výrobě olejů v rafineriích, ale také při provozování olejových náplní v zařízeních výrobních technologií či uživatelských aplikací. Hlavním cílem kontroly je odhad zbývající životnosti mazacího oleje a plánování odstávky zařízení. U motorových olejů je oxidační stabilita sledovaná pouze ve stadiu vývoje olejových formulací, přičemž silnější význam mají většinou až velmi nákladné motorové testy.

2. Průběh a důsledky oxidace olejů

Při oxidaci se v oleji vytvářejí oxidační produkty, které mají, na rozdíl od oleje, polární charakter. Oxidační produkty jsou zpočátku v oleji rozpustné a olej dostává typickou načervenalou či hnědočervenou barvu. Při pokročilejší oxidaci již mají oxidační produkty větší polaritu, zvětšuje se velikost molekul oxidačních produktů a nastávají problémy s jejich rozpustností v oleji. Tento jev je stále častěji pozorován u moderních olejů, které jsou vyráběny na bázi hydrokrakových olejů. Tyto oleje jsou sice velmi kvalitní a mají vysokou oxidační stabilitu, ale ve chvíli, kdy se oxidace rozběhne i u nich,

projevuje se jejich nedostatek, tedy špatná rozpouštěcí schopnost. Díky ní hydrokrakové oleje nedovedou rozpustit takové množství oxidačních produktů, jako dříve používané rozpouštědlové rafináty [1,2].

Nízká rozpouštěcí schopnost moderních hydrokrakových olejů je příčinou tvorby lepivých nánosů na stěnách mazacího systému, v olejové nádrži, na filtru apod. Vyčištění olejového systému od lepivých úsad je pak velmi obtížné. Toto je důvod, proč je dnes velmi důležité pravidelně sledovat stupeň oxidačního napadení olejů. Situaci komplikuje fakt, že nová generace antioxidantů není příliš viditelná v infračerveném spektru a není tak možné pomocí FTIR kontrolovat koncentraci antioxidantu jako dříve. Za této situace je pak důležitá častá vizuální kontrola a v delším časovém odstupu (např. po půl roce) pak periodické testování oxidační stability provozovaného oleje.

Možnostem, jak kontrolovat a testovat oxidační stabilitu mazacích olejů, je věnován tento článek.

3. Rozdělení oxidačních testů

Oxidačních testů je několik a ne všechny jsou vhodné pro rutinní testování oxidační stability olejů pro účely diagnostiky. Všechny testy je možné rozdělit do dvou skupin:

- testy založené na profoukávání oleje vzduchem nebo kyslíkem při zvolené teplotě,
- testy založené na oxidaci v tlakové cele.

První typy testů jsou velmi staré a byly prováděny již před 60–70 lety. Jejich nevýhodou je pevně daná teplota a téměř vždy i doba trvání oxidačního testu. Je výhodnější, aby pro každý typ průmyslového oleje byly určeny specifické podmínky testu, protože různé typy olejů mají většinou i různou oxidační stabilitu. Správně nastavený a provedený test by měl být ukončen v momentě, kdy jsou již patrné oxidační změny v oleji, ale olej ještě není oxidací zcela znehodnocený. Problém přináší i změna kvality mazacího oleje, např. při testování provozovaného oleje nebo při změně antioxidantu.

Není proto neobvyklé, když se po ukončení normovaného oxidačního testu v oleji neprojeví žádné měřitelné změny kvality. Anebo naopak, test může být ukončen až v momentě, kdy je již olej velmi silně zoxidován a oxidační stabilitu oleje proto nelze spolehlivě vyhodnotit. Výjimkou je test ASTM D 943, kdy doba testu je určena periodickým měřením čísla kyselosti oleje. Tento test je však časově velmi náročný a probíhá i více než 10 tisíc hodin.

Druhý typ testů je spojen s modernějším vybavením laboratoří. Oxidace probíhá ve vzorku oleje, který je uzavřen v tlakové cele a doba testu je určena aktuálním rozsahem oxidace. Nemůže se tedy stát, že test je ukončen v momentě, kdy ještě k žádným oxidačním pochodům nedošlo, nebo naopak, že test bude pokračovat až do stadia nadměrné oxidační degradace. Vyhodnocovány jsou parametry spojené s rozsahem oxidace, např. tlak kyslíku v oxidační cele nebo teplota vzorku oleje daná stupněm oxidace.

3.1. Oxidační testy s profoukáváním vzduchu či kyslíku

Normy na stanovení oxidační stability jsou většinou staršího data. Jsou časově náročné a málo se používají. Využíváno je jen několik z nich.

IP 48 a ČSN 65 6236 – metoda slouží k určení oxidační stability mazacích olejů a olejových základů za specifických oxidačních podmínek. Není vhodná pro oleje aditivované popelnatými aditivami, dále pro oleje obsahující tuhé částice a pro oleje, jejichž odparnost během testu překročí 10 % hm. Oxidační stabilita oleje se určuje stanovením poměru viskozit při 40 °C oxidovaného a čerstvého oleje. Dále se stanoví vzrůst karbonizačního zbytku (Ramsbottom). Vlastní oxidace vzorku probíhá probubláváním temperovaného vzorku vzduchem ve skleněné nádobce umístěné ve vyhříváném hliníkovém bloku nebo v olejové temperované lázni. Stejný nebo podobný systém se často využívá i v jiných oxidačních testech.

IP 157 a ASTM D943 - TOST (Turbine Oil Stability Test) – tato norma slouží ke stanovení oxidační stability čerstvých i použitých minerálních olejů obsahujících antioxidanty, a to především turbínových olejů, hydraulických olejů a cirkulačních olejů. Test je prováděn za přítomnosti kyslíku, vody a kovových katalyzátorů, a to železa a mědi, při teplotě 95 °C, jeho doba trvání je omezena na max. 10 tisíc hodin. U olejů s malou odparností se ale používá i za touto hranicí. Stanovuje se tzv. oxidační životnost oleje (v hodinách), což je doba, po kterou je číslo kyselosti menší nebo rovno 2 mg KOH/g.

IP 280 – tato norma se používá ke stanovení oxidační stability turbínových olejů obsahujících inhibiční aditiva. Lze ji aplikovat i na jiné druhy olejů, např. hydraulické oleje. Oxidační stabilita oleje se stanovuje určením nárůstu koncentrace kyselých složek v oleji. V testu se používá stopové množství katalyzátoru, který je tvořen roztokem naftenátů Fe, Cu a dalších kovů.

IP 306 – tato norma slouží ke stanovení oxidační stability čistých neaditivovaných minerálních olejů. Využívá obdobnou aparaturu a podobný postup jako při určování oxidační stability turbínových olejů dle normy IP 48 a IP 280. Rozdíly jsou pouze v tom, že je reakční doba zkrácena na 48 hodin a místo naftenátů je zde použit pevný měděný katalyzátor. Výsledek oxidačního testu se vyhodnocuje stejným postupem, jako v IP 280.

IP 307 – tato norma se užívá ke stanovení oxidační stability izolačních olejů. Opět se používá stejná aparatura a postup jako v normě IP 48 a IP 280, pouze s dvěma rozdíly: reakční teplota je 100 °C a používá se pevný měděný katalyzátor.

IP 328 – tato metoda je zaměřena ke stanovení oxidační stability minerálních turbínových olejů. Sledují se změny oleje během jeho použití, přičemž oxidační stabilita je pak vyjádřena jako čas (v hodinách), po který 100 g oleje spotřebuje 300 ml kyslíku.

IP 335 – tato metoda se uplatňuje při stanovení oxidační stability čerstvých i použitých minerálních izolačních olejů. Určuje se indukční perioda, stanovují se další parametry: celkový obsah úsad, obsah těkavých kyselých látek, obsah rozpustných kyselých látek, celková kyselost. Na základě denního stanovení obsahu těkavých kyselých látek lze sestavit závislost uvedených parametrů na čase. Také v tomto případě se používá obdobná aparatura a podobné podmínky jako u normy IP 280. Rozdíl je v katalyzátoru, zde je používán pevný měděný katalyzátor a doba trvání testu je buď rovna indukční periodě, nebo je 236 hodin, podle toho, co je kratší.

ASTM D2893 – tato speciální metoda slouží ke stanovení oxidační charakteristiky mazacích olejů pracujících za extrémně vysokých tlaků, převodových olejů nebo minerálních olejů.

ASTM D5846 – metoda pro stanovení oxidační stability ropných hydraulických olejů a olejů do parních a plynových turbín. Vzorek oleje je kontaktován vzduchem za teploty 135 °C v přítomnosti kovových katalyzátorů Fe a Cu. Denně se zjišťuje číslo kyselosti a sklon k vytváření úsad. Test je ukončen při nárůstu čísla kyselosti o 0,5 mg KOH/g nebo při začátku tvorby nerozpustných oxidačních produktů. Metoda využívá aparaturu dle IP 48 nebo IP 280.

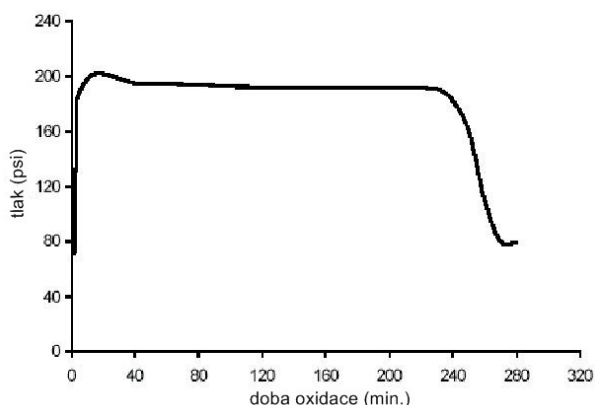
ČSN 65 6235 – tato norma platí pro minerální a syntetické oleje bez přísad a s přísadami. Metoda je založena na oxidaci zkoušeného oleje vzduchem nebo kyslíkem v přítomnosti katalyzátoru nebo bez něj. Lze ji využít pro testování mnoha druhů průmyslových olejů, přičemž pro každý typ oleje jsou předepsány jiné podmínky.

3.2. Oxidační testy v tlakové cele

Tento typ oxidačních testů se stal populární až po modernizaci laboratorní přístrojové techniky. Tlakové testery již není většinou možné postavit v laboratoři vlastními silami, ale využívají se komerční přístroje, které přesně odpovídají příslušné normě. Obsluha tlakových testerů je příjemnější, než tomu bývá u profouká-

vacích testů a také požadavky na obsluhu a její zaškolení jsou jednodušší. Testy v tlakové cele proto postupně vytlačují starší metody oxidačních testů.

IP 229 a ASTM D2272 - RPVOT (Rotation Pressure Vessel Oxidation Test) – podle této normy se stanovuje oxidační stabilita turbínových olejů v rotační bombě, dřívější označení testu je RBOT. Oxidace probíhá při 150 °C pod tlakem kyslíku. Při testu se používá měděný drát jako katalyzátor. Záznam testu je uveden na obr. 1. Měří se tlaková ztráta v závislosti na čase, výslednou hodnotou je tzv. indukční čas, tj. doba do začátku rychlého poklesu tlaku v bombě.



Obr. 1 Průběh tlaku v rotační bombě při testu RPVOT

ASTM D2112 – tento test je využíván jako rychlá metoda pro vyhodnocení oxidační stability čerstvých izolačních olejů obsahujících antioxidanty. Test se provádí ve stejné aparatuře jako ASTM D2272 nebo IP 229 (RPVOT). Je aplikovatelný pro oleje, které mají viskozitu do 12 mm²s⁻¹ při 40 °C.

ČSN 65 6318 – tato norma platí pro stanovení oxidační stálosti plastických maziv při statických podmínkách v kyslíkové atmosféře, v uzavřeném systému při zvýšené teplotě. Vzorek plastického maziva se vystaví účinkům kyslíku v rotační bombě při tlaku 760 kPa a teplotě 100 °C. Tlak se sleduje a zapisuje ve stanovených intervalech. Stupeň oxidace se vyhodnocuje v určitém čase podle poklesu tlaku kyslíku – po 100 h, 200 h až 500 hodinách.

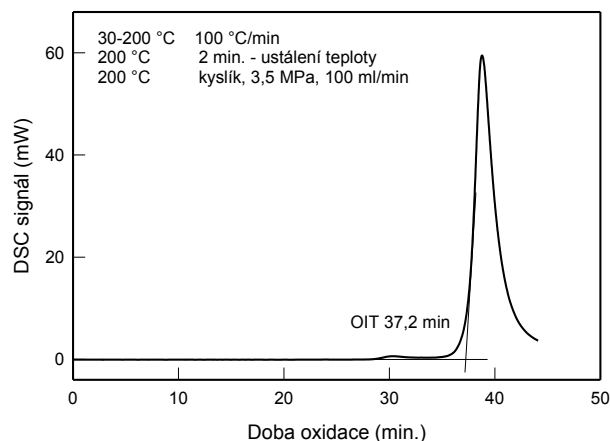
PetroOxy tester – metoda určená ke stanovení oxidační stability paliv, mazacích olejů nebo plastických maziv. Standardizované jsou ale pouze oxidační testy paliv při teplotě do 160 °C. Tester je možné po úpravě využívat i pro mazací oleje a plastická maziva až do teplot 200 °C. Pět mililitrů vzorku se oxiduje v uzavřené cele při tlaku kyslíku 600 kPa a sleduje se průběh tlaku během zkoušky. Při poklesu tlaku v rotační bombě o 10 % je test ukončen a odečítá se indukční čas, který slouží jako měřítko oxidační stability.

3.3. Tlaková DSC technika

Tlaková diferenciální skanovací kalorimetrie je založena na podobném principu jako oxidační test RPVOT nebo PetroOxy. Vzorek je opět uzavřen

v tlakové cele v atmosféře vzduchu nebo kyslíku a sledují se změny způsobené oxidací vzorku. Navážka vzorku je oproti předcházejícím testům velmi malá, přibližně 1 - 3 mg, a oxidace probíhá v tenké vrstvě. Detekce je prováděna sledováním teploty, která při rozběhnutí oxidace začíná růst. Test je možné provádět při konstantní teplotě nebo při konstantním nárůstu teploty.

Test je vhodný zejména pro maziva s vysokou oxidační stabilitou, např. motorové oleje. Méně vhodný je pro běžné hydraulické, turbínové a další průmyslové oleje [3,4]. Ukázka záznamu z izotermního testu je na obr. 2.



Obr. 2 Záznam tlakové DSC analýzy a vyhodnocení oxidační stability [4]

Oxidační testy pomocí tlakové DSC techniky jsou normované v systému ASTM norem:

- izotermní technika ASTM D6186 pro motorové oleje
- izotermní technika CEC L-085-T-99 pro testování motorových olejů ACEA
- izotermní technika ASTM D5483 pro plastická maziva
- neizotermní technika ASTM E 2009 pro uhlíkové směsi.

4. Oxidační stabilita motorových olejů

Motorové oleje představují samostatnou a specifickou skupinu maziv. Používají se nejen v dopravě, ale i v průmyslové oblasti jako maziva pro stacionární plynové motory kogeneračních jednotek. Podmínky jejich práce jsou mnohem náročnější ve srovnání s průmyslovými oleji. Rozdíly jsou zejména v provozní teplotě olejů, v mnohem větším stříhovém namáhání a v ovlivnění degradace oleje produkty spalování paliva, v případě plynových motorů s možným vysokým obsahem síry z bioplynu. Z tohoto hlediska jsou na motorové oleje kladeny větší požadavky týkající se oxidační a termické stability.

Pro testování oxidační stability se používají podobné testy jako u průmyslových olejů, jen podmínky testů se liší. Nejčastěji využívané testy jsou následující:

CEC L-085-T-99 – oxidační test využívající tlakovou DSC techniku pro stanovení parametru OIT, tj.

oxidačního indukčního času. Pro oxidaci se využívá vzduch při teplotě 210 °C a tlaku 0,69 MPa. Test je součástí podmínek pro aprobaci motorových olejů pro velkoobjemové naftové motory podle ACEA E7, ACEA E9 a Global DHD 1.

ASTM D4742 (AFNOR NF T 60-182) - **TFOUT** (Thin Film Oxygen Uptake Test) – oxidační test je vhodný pro oleje do benzínových motorů. Testovány mohou být nejen čerstvé, ale i regenerované oleje, pokud mají viskozitu při 100 °C od 4 do 21 mm²s⁻¹. Vlastní oxidace oleje probíhá v oxidační bombě, která je totožná s oxidační bombou v RPVOT testu. Oxidace oleje probíhá při 160 °C za tlaku kyslíku a za přídavku katalytické směsi kovů. Oxidační stabilita je opět vyhodnocena jako oxidační indukční čas.

ASTM D6335 – **TEOST** (Thermo-oxidation Engine Oil Simulation Test) – vysokoteplotní test slouží ke stanovení termooxidační stability motorových olejů a ke stanovení nerozpustných látek vznikajících za vysokých teplot v motorovém oleji. Test je určený pro oleje, kde vznikající celkové množství úsad v oleji je 10 až 65 mg. Při testu se používá naftenát železa jako katalyzátor oxidace. Olej je během testu nastříkovan na zvážený drát, který je v cyklech odporově zahříván na teploty mezi 200 °C až 480 °C. Množství úsad na sledovaném drátu slouží jako měřítko termické a oxidační stability oleje. Test takto simuluje reálné podmínky ve spalovacím motoru. Využívá se současně s modifikací testu podle ASTM D7097 pro aprobaci motorových olejů v systému API/ILSAC jako indikátor tvorby nerozpustných látek.

CEC L-48-A-00 (GFC T-021-A-90) – oxidační test s profoukáváním vzduchu, teplota 170 °C, katalýza Fe acetylacetonátem. Test známý pod zkratkou ICOT je využíván automobilkami Renault SAS a PSA Peugeot Citroen pro testování životnosti olejů ve standardních a prodloužených výměnných intervalech. Jeho modifikace pod označením GFC Lu-43a-11 je využívána pro aprobaci motorových olejů v rámci klasifikace ACEA 2012, kde slouží pro ověření vlivu biopaliv na stabilitu motorového oleje [5,6].

CEC L-104 – motorový test, který testuje efekt přítomnosti bionafty na kvalitu a oxidační stabilitu motorového oleje [7,8]. Test reaguje na některé problémy při používání bionafty jako součásti motorové nafty, zejména v motorech vybavených filtrem částic s tepelnou regenerací. Při motorovém testu se používá motorová nafta s 15 % bionafty a přímo do motorového oleje je před testem dávkováno 7 % čisté bionafty. Od r. 2012 je tento test součástí podmínek aprobace motorových olejů pro osobní a lehká užitková vozidla podle ACEA.

5. Závěr

Oxidační stabilita je základní vlastnost mazacích olejů a dalších provozních kapalin. Schopnost maziv odolávat oxidaci se kontroluje u nových maziv s cílem dokladovat určitý stupeň kvality a životnosti maziv. Oxidační stabilita je ale důležitý parametr i během pro-

vozu maziva, kdy oxidační stabilita maziva postupně klesá tak, jak se vyčerpávají antioxidační přísady. Velmi často je v praxi nutné odhadnout zbývající životnost olejů a dalších maziv, zejména v zařízeních, které jsou naplněny několika tisíci litry oleje. Odstávku takového zařízení je nutné provádět v předem naplánovaných termínech, aby se zamezilo neplánovaným ekonomickým ztrátám. K tomuto účelu potom slouží některé oxidační testy, jejichž provedení potvrdí dostatečnou zbývající životnost olejů nebo ukáže na nutnost nějakého zásahu do mazaného zařízení, např. doplnění aditivace u některých typů olejů či včasné naplánování výměny celé olejové náplně. Provozní sledování oxidační stability a zbývající životnosti oleje je tak jedním z důležitých aspektů, které ovlivňují ekonomiku provozu mazaných zařízení a potažmo i celých technologií.

Poděkování

Práce byla vytvořena v rámci specifického vysokoškolského výzkumu (MŠMT č. 21/2012).

Literatura

1. Černý J., Ladyka N.: Oxidace a tvorba kalů, úsad a pryskyřic v olejových systémech. Sborník 18. konference Reotrib 2012, Velké Losiny, květen, 2012, s. 55-61.
2. Kamchev B: A Bad Mix, Deposits Hamper Industrial Lubes. Lubes'n'Greases EMEA Magazine, September 2012, s. 18-22.
3. Černý J., Zelinka M.: Oxidation Stability of Lubricants Measured by a PDSC Technique. Petroleum and Coal 2004, 46(3), 56-62.
4. Černý J.: Využití tlakové DSC pro hodnocení oxidační stability paliv a maziv. Paliva 2012, 3(1), 13-17.
5. Fitamen, E., Tiquet, L., Woydt, M.: Validation of Oxidative Stability of Factory Fill and Alternative Engine Oils Using the Iron Catalyzed Oxidation Test. In: Automotive Lubricant testing and Additive Development. S. Tung, Kinker B., Woydt M., Eds., STP1501, s. 103-108, ASTM, West Conshohocken, PA, USA, 2008.
6. Goldmints, I., Goberdhan, D.: Assessment of Ageing Mechanism in Lubricants and Their Effects on Retained Low Temperature Pumpability of Top Tier Oils. SAE Technical Paper No. 2010-01-2177, SAE International, 2010.
7. Mackney, D.: CEC 2010 - Role of CEC in Developing Tests for the European Automotive Industry. Base Oils and Lubricants & the CIS Conference, Moscow, 2010.
8. Lawrence, B.: Biodiesel Tough on Engine Oils. Lubes and Greases EMEA, September 2011, s. 6-7.

Summary*Nadia Ladyka**Institute of Chemical Technology, Prague**Department of Petroleum Technology and Alternative
Fuels****Oxidation tests for industrial and engine oils***

The article discusses the oxidation tests used to evaluate industrial lubricants and motor oils. Attention was given to oxidation tests most commonly used for control of quality of industrial oils or for diagnostic purposes. Tests were divided into several groups according to the test type and test conditions. A separate chapter was devoted to a pressure DSC technique. Tests for motor oils were described only those included in some of the standardization systems.