

# OXIDAČNÍ STABILITA PRŮMYSLOVÝCH OLEJŮ POMOCÍ PETROOXY TESTERU

*Nadia Ladyka*

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

*Článek se zabývá sledováním oxidační stability turbínových olejů během jejich provozu. Byla ověřena možnost náhrady běžně používaného oxidačního testu RPVOT testem jiným, jehož provedení by bylo časově kratší a schůdnější v provozních podmínkách. Oxidační tester PetroOxy, který je používán pro stanovení oxidační stability motorových paliv, byl zvolen jako perspektivní oxidační test. Byly zvoleny a odzkoušeny oxidační podmínky při různých teplotách a navrženo použití katalyzátoru tak, aby test vyhovoval provozním podmínkám. Test byl odzkoušen na nových turbínových a hydraulických olejích a na provozovaných turbínových olejích. Výzkumem se zjistilo, že použití testeru PetroOxy je pro provozní vzorky olejů velmi problematické a nedává spolehlivé výsledky. Pro porovnání oxidační stability nových olejů byla spolehlivost testu vyhovující.*

*Klíčová slova: turbínový olej, oxidační stabilita, oxidační tester PetroOxy*

Došlo 7. 8. 2013, přijato 9. 12. 2013

## 1 Úvod

Oxidace je hlavní příčinou stárnutí průmyslových olejů při provozu. Oxidace je jev zcela přirozený a probíhá téměř v každém systému při styku oleje se vzdušným kyslíkem. Zvýšená teplota a další podmínky, např. přístup a zvýšená intenzita světla nebo katalýza otěrovými kovy, průběh oxidace ještě urychlují [1].

Naprostá většina průmyslových olejů se vyrábí z ropných základových olejů. Ropné oleje jsou složeny z uhlovodíků a právě na uhlovodíkových vazbách mezi uhlíkem a vodíkem probíhají oxidační reakce. Produkty oxidace jsou různé kyslíkaté látky, zejména ketony, aldehydy, étery, kyseliny a estery. Ty mohou dále podléhat kondenzačním a polymeračním reakcím. Tyto následné reakce vedou k tomu, že se začne zvyšovat číslo kyselosti, viskozita oleje a v oleji se začnou vytvářet nerozpustné látky.

Počátek a další rozvoj oxidační degradace olejů se projeví nejprve zakalením oleje. To je způsobeno tím, že se z oleje začnou vylučovat některé nerozpustné produkty oxidace. Zakalení oleje tedy nemusí být nutně způsobeno vlhkostí a vodou rozptýlenou v oleji, ale právě rozvíjející se oxidací. Pokud se nevěnuje pozornost prvním příznakům oxidace, může pokročilá oxidace způsobit úplné zanesení systému lepivými oxidačními produkty, zanesou se olejové filtry a na stěnách mazacího systému se mohou vytvořit pryskyřičnaté nánosy [2].

Vysoký obsah nasycených uhlovodíků a nízký obsah aromatických sloučenin v oleji mají za následek jeho větší oxidační stabilitu, se zvyšujícím se obsahem aromátů stabilita klesá. Obsah nasycených uhlovodíků je také jedním z parametrů, podle něhož se stanovuje kvalita základového oleje [3].

Cílem práce je aplikace nového oxidačního testeru PetroOxy pro účely testování průmyslových mazacích olejů. Po úvodním výzkumu [3], kdy byla vyvinuta metodika nekatalyzované oxidace na PetroOxy testeru,

je v této práci zaměřena pozornost na využití homogenní katalýzy pro zkrácení doby a snížení teploty oxidačního testu.

## 2 Teoretická část

Oxidační stabilita průmyslových olejů se hodnotí pomocí testu RPVOT (dříve RBOT). Oxidační test RPVOT (Rotation Pressure Vessel Oxidation Test) se provádí při teplotě 150 °C a plnicím tlaku 620 kPa podle normy ASTM 2272. Měření oxidační stability se provádí v tlakové bombě v atmosféře kyslíku. Bomba se otáčí rychlostí 100 otáček/min. při sklonu bomby 30° a oxidace je katalyzovaná měděným drátem. Oxidační stabilita se vyhodnocuje měřením indukčního času do poklesu tlaku v bombě o 175 kPa. Test trvá 3–20 hodin podle oxidační stability oleje.

Jedna z novějších metod určených ke stanovení oxidační stability využívá tester PetroOxy. Je určena pro různé typy vzorků od paliv přes mazací oleje až po plastická maziva. Standardizované jsou ale pouze oxidační testy paliv při teplotě do 160 °C. Tester je možné po úpravě využívat až do teplot 200 °C. Pouze pět mililitrů vzorku se oxiduje v uzavřené cele při tlaku kyslíku 600 kPa a sleduje se průběh tlaku během zkoušky. Při testu se nepoužívá žádný katalyzátor. Při poklesu tlaku v bombě o 10 % je test ukončen a odečítá se čas, který slouží jako měřítko oxidační stability.

## 3 Experimentální část

Pro testování oxidační stability byly využity vzorky nových turbínových a hydraulických olejů z produkce Paramo, a.s. a 16 vzorků turbínového oleje Mogul TB 32 EP, které byly odebrány z 8 provozovaných parních turbín.

Oxidační testy nových i provozovaných turbínových olejů byly provedeny pomocí standardního testu RPVOT a současně i pomocí testeru PetroOxy.

Testy oxidační stability při standardním testu RPVOT (ASTM D 2272) byly provedeny v kolínské rafinerii společnosti Paramo, a.s. při teplotě 150 °C a tlaku kyslíku 620 kPa. Množství vzorku pro test je 50 g a k oleji se přidává navíc 5 ml vody.

Oxidační testy na PetroOxy testeru byly provedeny jak bez oxidačního katalyzátoru [3], tak i s dávkovaným katalyzátorem rozpustným v oleji. Nekatalyzované testy byly provedeny při teplotě 190 °C [3]. Katalyzované oxidace byly provedeny při teplotě 160 °C a s použitím přípravku Eolys 176, který obsahuje stearát ceru, jako oxidačního katalyzátoru. Před oxidací bylo připraveno přibližně 50 g testovaného oleje aditivovaného katalyzátorem. Koncentrace přípravku Eolys 176 v oleji byla 520 mg/kg, což odpovídá koncentraci ceru 25 mg/kg.

**Tab. 1** Přehled podmínek oxidačních testů

Ox. test	Norma	Teplota °C	Tlak kPa	Množství vzorku	Katalyzátor
RPVOT	ASTM D2272	150	620	50 g	měď
PetroOxy		190	600	5 ml	
PetroOxy		160	600	5 ml	stearát ceru

## 4 Výsledky a diskuze

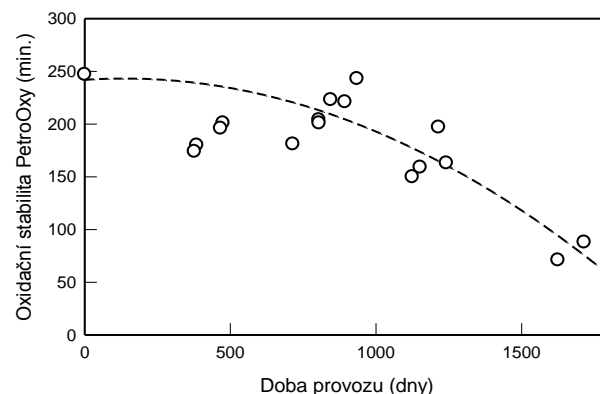
Tato práce navazuje na výzkum, který byl popsán v předchozí práci [3]. Cílem celého výzkumu je navrhnout postup pro oxidační test mazacích olejů, který by byl prováděn na přístroji PetroOxy. Tento tester byl v komerční podobě vyvinut před několika lety a jedná se o kompaktní a jednoduchý tester, který by byl vhodnější pro průmyslové využití než standardně využívaný RPVOT tester. V první fázi byly porovnány výsledky oxidačních testů, které byly prováděny pomocí RPVOT a PetroOxy testeru s tím, že při oxidacích na PetroOxy testeru nebyl použit žádný katalyzátor [3]. Pro větší přehlednost a návaznost na katalyzované testy jsou nejdůležitější výsledky předchozího výzkumu uvedeny v následující kapitole. Další část práce pak přináší výsledky optimalizace oxidačního testu s použitím oxidačního katalyzátoru. Výhodou použití katalyzátoru je možnost snížení teploty oxidace a přiblížení se jak reálným podmínkám provozování olejů, tak i podmínkám standardního RPVOT testu.

### 4.1 Nekatalyzovaný oxidační test PetroOxy

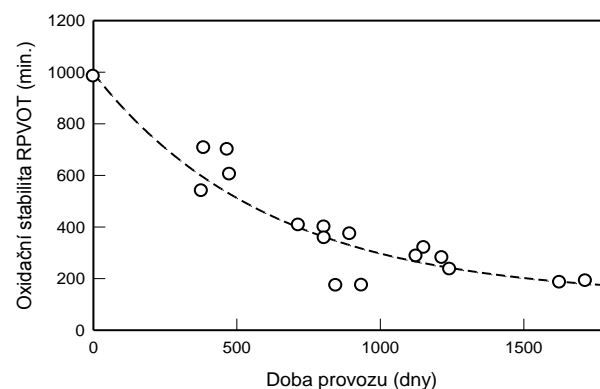
Některé základní výsledky dřívějšího výzkumu [3] jsou uvedeny na obr. 1 a 2.

Na obr. 1 je uveden trend změny oxidační stability při provozování turbínového oleje, který byl měřen standardním testem RPVOT. Z grafu s polynomičnou regresí je vidět, že závislost byla poměrně dobrá ( $R^2 = 0,88$ ), přičemž největší změny oxidační stability byly nalezeny v počáteční fázi provozu. V druhé polovině sledovaného časového úseku již byly změny v oxidační stabilitě olejů malé. Trend ve změnách

oxidační stability olejů odpovídá teoretickému průběhu poklesu koncentrace antioxidantu.



**Obr. 2** Oxidační stabilita turbínových olejů při nekatalyzovaném testu PetroOxy

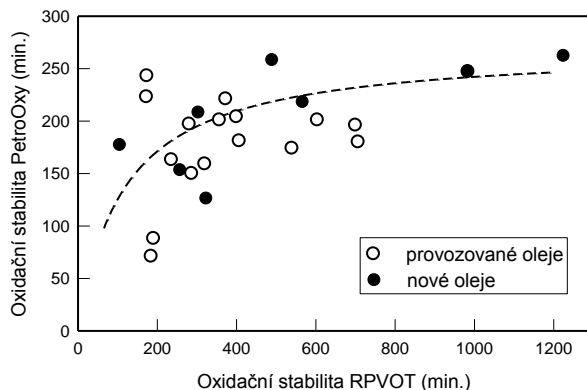


**Obr. 1** Oxidační stabilita turbínových olejů při testu RPVOT

Průběh změn oxidační stability turbínových olejů získaný pomocí PetroOxy testeru byl podstatně jiný (obr. 2). I přes znatelně horší korelaci dat ( $R^2 = 0,72$ ) při polynomičké regresi je možné vidět, že oxidační stabilita olejů byla dlouhou dobu poměrně vysoká, až v druhé polovině sledovaného období začala klesat. Trend tedy byl opačný než v případě RPVOT testu. Příčina tak odlišného chování turbínových olejů při dvou oxidačních testech není známá. Lze se pouze domnívat, že příčina byla ve zvýšené teplotě (190 °C) testu PetroOxy. Při tak vysoké teplotě (o 40 °C vyšší než při RPVOT) se již zřejmě mění účinnost působení používaného antioxidantu a svou roli zde může hrát i přítomnost vysokotlaké přísady, která má také antioxidantní účinky.

V další fázi byly vzájemně korelovány hodnoty oxidační stability získané při RPVOT a PetroOxy testech. K souboru provozovaných turbínových olejů byly navíc přiřazeny i nové turbínové a hydraulické oleje z produkce Paramo, a.s. Získaná korelace je uvedena na obr. 3.

Z obrázku je na první pohled vidět, že korelace výsledků obou metod stanovení oxidační stability nebyla dobrá.



**Obr. 3** Porovnání oxidační stability turbínových olejů při testech RPVOT a PetroOxy

Rozptyl hodnot byl příliš velký na to, aby bylo možné získat věrohodný vztah mezi oběma hodnotami oxidační stability. K tomu přispívá i obecně horší opakovatelnost a reprodukovatelnost oxidačních testů. Firma Mobil udává pro test RPVOT reprodukovatelnost  $\pm 22\%$  [4].

#### 4.2 Katalyzovaný oxidační test PetroOxy

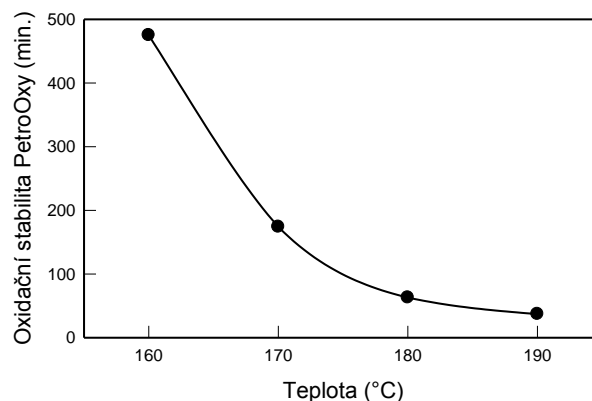
V další práci byly podmínky oxidačního testu na PetroOxy testeru modifikovány. Byla snaha o snížení teploty oxidace tak, aby se přiblížila teplotě RPVOT testu. Aby mohla být účinně snížena teplota, bylo odzkoušeno použití oxidačního homogenního katalyzátoru. V minulosti byly potvrzeny silné oxidační katalytické účinky přípravku Eolys [5]. Tento přípravek byl vyvinut jako aditivum do motorové nafty s cílem usnadnit regeneraci částicových filtrů u diesellových motorů. Katalytické účinky aditiva Eolys 176 na bázi ceru (stearát ceru rozpuštěný v naftě) byly proto využity pro katalýzu oxidace olejů při testu na PetroOxy testeru. Koncentrace katalyzátoru byla zvolena 25 mg Ce/kg oleje, která odpovídá koncentraci ceru pro aditivaci nafty. Homogenní katalýza byla zvolena namísto původní heterogenní katalýzy pomocí měděné spirály z toho důvodu, že test na PetroOxy testeru probíhá ve statických podmínkách a s malým množstvím vzorku oleje (5 ml). Standardní RPVOT test se provádí s velkým množstvím oleje (50 g) a v přítomnosti vody za neustálého míchání tlakové bomby.

#### 4.3 Volba teploty oxidačního testu

Testy na PetroOxy testeru byly v předcházející práci [3] prováděny při 190 °C. S použitím katalyzátoru Eolys 176 byla snaha, aby se teplota testu dostala co nejvíce k teplotě 150 °C, používané u standardního RPVOT testu. Doba testu by ale neměla být delší než doba trvání RPVOT testu, tedy řádově stovky minut.

Výsledek volby optimální teploty pro oxidaci olejů na PetroOxy testeru je uveden na obr. 4. Je vidět, že 160 °C je nejnižší použitelná teplota. Snížení teploty o dalších 10 °C na 150 °C, stejně jako u RPVOT testu,

by již evidentně přineslo neúměrné prodloužení testu. V praxi by byl takový test neproveditelný.



**Obr. 4** Závislost oxidační stability na teplotě

Další oxidační testy na PetroOxy testeru již byly všechny prováděny při teplotě 160 °C a s použitím přípravku Eolys 176 jako oxidačního katalyzátoru s koncentrací ceru 25 mg/kg.

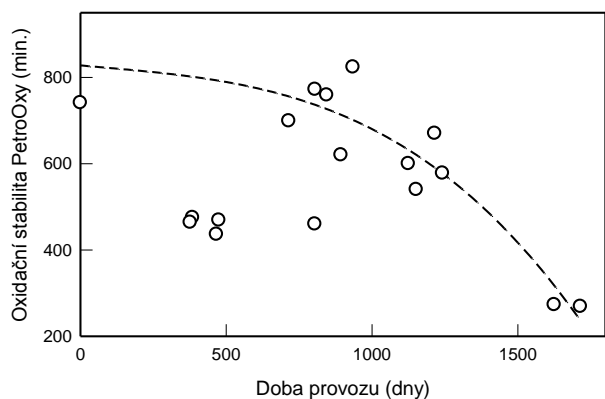
Obvykle se uvádí, že zvýšení teploty o 10 °C přináší zrychlení oxidace na dvojnásobek. V uvedeném experimentu se průměrné zvýšení rychlosti s teplotou pohybovalo kolem 2,3 násobku na každých 10 °C.

#### 4.4 Vyhodnocení vhodnosti katalytického oxidačního testu

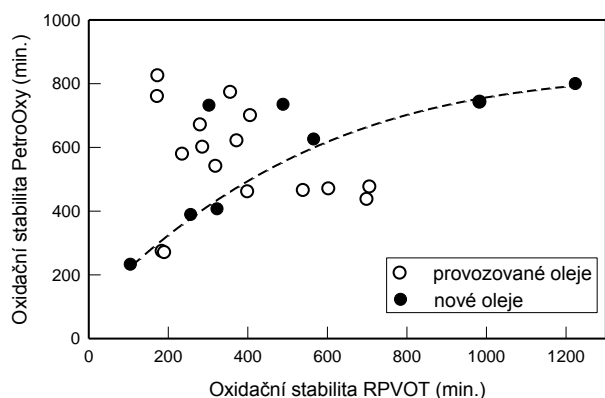
Nové podmínky oxidačního testu byly použity pro stejný soubor olejů jako v předchozí práci [3] a pro zjištění stejných závislostí jaké jsou uvedeny na obr. 2 a 3. Při hodnocení těchto závislostí je třeba mít na paměti, že soubor 16 vzorků byl získán z 8 provozovaných turbín a rychlost degradace olejů mohla být v každé turbíně odlišná. Kromě toho byly olejové náplně při jejich provozování doplňovány novým olejem. Všechny tyto faktory ovlivňují rozptyl získaných hodnot od ideálního průběhu.

Závislost oxidační stability na době provozu olejů je pro katalyzovanou oxidaci při 160 °C uvedena na obr. 5. Z grafu je vidět, že závislost není dobrá pro velký rozptyl hodnot. Závislost je horší než v případě nekatalyzované oxidace (obr. 2). Body je pro porovnání obr. 2 a 5 proložena polynomičká regresní křivka. Rozložení bodů kolem regresní křivky je ale takové, že jakákoliv závislost je na první pohled velmi spekulativní.

Na dalším obrázku 6 je uvedena korelace hodnot oxidační stability, které byly získané pomocí metody RPVOT a na PetroOxy testeru při katalyzované oxidaci. Jedná se o obdobu obr. 3, kde byla uvedena stejná závislost pro nekatalyzovanou oxidaci na PetroOxy testeru při 190 °C. V grafu jsou uvedeny hodnoty jak pro provozované turbínové oleje, tak i pro nové turbínové a hydraulické oleje. Ukázalo se, že oba soubory olejů se při oxidaci chovaly velmi odlišně.



**Obr. 5** Oxidační stabilita provozovaných olejů při katalytickém testu PetroOxy



**Obr. 6** Porovnání stability průmyslových olejů při katalytických oxidačních testech

Regresní polynomičká křivka na obr. 6 byla vytvořena pouze s využitím hodnot získaných pro nové oleje. Závislost je velmi dobrá ( $R^2 = 0,92$ ) a takový výsledek říká, že katalyzovaný oxidační test za udaných podmínek s použitím PetroOxy testeru je možné použít ke stanovení oxidační stability nových olejů, např. pro účely porovnání oxidační stability a předpokládané životnosti nových hydraulických, turbínových i dalších průmyslových olejů.

Na druhé straně, při porovnání oxidačních stabilit získaných pro provozované turbínové oleje (obr. 6) je zřejmé, že rozložení výsledných hodnot obou testů je naprosto nahodilé bez sebemenší korelace. PetroOxy tester se tak zatím jeví jako nepoužitelný pro hodnocení oxidační stability provozovaných průmyslových olejů.

## 5 Závěr

V práci byly prezentovány výsledky vývoje a ověření nového oxidačního testu pro průmyslové oleje s využitím testeru PetroOxy. Tento tester a postup původně určený pro stanovení oxidační stability motorových paliv byl modifikován pro oxidaci průmyslových olejů. S využitím oxidačního katalyzátoru byly upraveny podmínky oxidace tak, aby se přiblížily podmínkám zavedeného testu RPVOT.

Bylo zjištěno, že vyvinutý oxidační test by mohl být vhodnou náhradou standardního testu RPVOT pro hodnocení nových turbínových, hydraulických, kompresorových a dalších průmyslových olejů. Nevhodným se naopak ukázal pro hodnocení oxidační stability a zbývající životnosti provozovaných olejů, jejichž vzorky se v provozu odebírají v rámci diagnostických opatření a postupů.

## Poděkování

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

## Literatura

1. Černý J.: Principy nízkoteplotní a vysokoteplotní oxidace uhlovodíkových směsí. Sborník 7. konference Reotrib 2001, Velké Losiny, květen 2001, s. 45.
2. Černý J., Ladyka N.: Kaly a úsady v olejových systémech. Tribotechnika 2012, 5(5), s. 46.
3. Ladyka N., Černý J.: Laboratorní testování oxidační stability turbínových olejů. Paliva 2012, 4(3), s. 61.
4. ExxonMobil: Technical Topic: Developing Turbine Oils. Beyond RPVOT, 2009. K dispozici na adrese: <http://www.mobilindustrial.com/ind/english/files/tt-developing-turbine-oils.pdf>
5. Černý J., Ladyka N.: Palivové katalyzátory v dieslových motorech. Sborník 19. konference Reotrib 2013, Velké Losiny, květen 2013, s. 33.

## Summary

Nadia Ladyka

*Institute of Chemical Technology, Prague  
Department of Petroleum Technology  
and Alternative Fuels*

### *Oxidation Stability of Industrial Oils by PetroOxy Tester*

The article deals with monitoring of the oxidative stability of turbine and other industrial oils during their operation in industrial facilities. The possibility of replacing of commonly used oxidation test RPVOT by another test was verified. PetroOxy tester should be a suitable choice due to its simplicity and compact design. Oxidation conditions were selected and tested with as well as without oxidation catalyst. Temperature of 190 °C is needed for non-catalytic test, and temperature of 160 °C was found satisfactory for catalytic test. Such a temperature is very close to the temperature of the standard RPVOT test.

Utilization of PetroOxy tester for industrial oils taken from operating turbines was not too reliable as their oxidation stability obtained did not correspond to the ones obtained by the standard RPVOT test. For new oils, the PetroOxy tester was, however, found satisfactory as oxidative stabilities of oils measured by PetroOxy and RPVOT corresponded well.