

VYUŽITÍ TLAKOVÉ DSC PRO HODNOCENÍ OXIDAČNÍ STABILITY PALIV A MAZIV

Jaroslav Černý

Ústav technologie ropy a alternativních paliv, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 16628 Praha 6
Jaroslav.Cerny@vscht.cz

Práce seznamuje s metodikou a aplikacemi tlakové diferenciální skenovací kalorimetrie v oblasti analýzy ropných produktů. Jednou z nejrozšířenějších aplikací této techniky je stanovení oxidační stability. V článku jsou stručně shrnuty metodiky pro stanovení oxidační stability motorových olejů, naft a bionaft.

Došlo 2. 2. 2012, přijato 24. 2. 2012

1. Úvod

Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC), jako jedna z termoanalytických metod, se již mnoho let využívá v různých odvětvích chemického výzkumu a průmyslu. Tato metoda detekuje a kvantifikuje tepelné efekty, jichž se účastní analyzovaný vzorek. Typické jevy využívané DSC analýzou jsou např. chemické reakce, tání a tuhnutí vzorku, změna krystalického stavu apod., tedy jevy spojené s energetickou změnou.

V analýze ropných produktů byla DSC využívána již v 50. a 60. letech 20. století, zejména pro sledování oxidace mazacích olejů a dalších ropných produktů. Nicméně klasická DSC nenašla v této oblasti významné uplatnění. Zásadní předěl ve studiu oxidace ropných produktů nastal na přelomu 80. a 90. let, kdy začaly být komerčně vyráběny DSC přístroje umožňující pracovat za vysokého tlaku vzduchu či kyslíku. Jedna z prvních aplikací tlakové DSC (PDSC) techniky byla zveřejněna již v roce 1980 [1]. Vysoký tlak oxidačního media podstatně zkrátí čas potřebný k analýze, urychlil oxidaci a tím usnadnil i detekci energetických projevů. Současně se vysokým tlakem významně potlačilo odpařování vzorků při vyšších teplotách. Dnešní PDSC přístroje umožňují provést analýzu během max. 2 hodin, množství vzorku potřebné k analýze se pohybuje v řádu miligramů.

2. Metodika PDSC měření

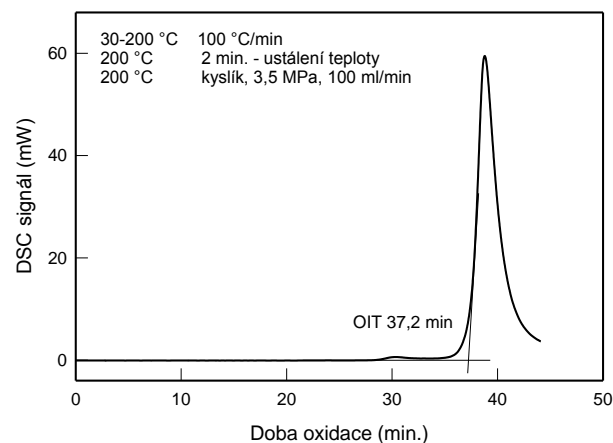
Hodnocení oxidačních reakcí a stability ropných produktů, zejména paliv a maziv, pomocí PDSC analýzy se v zásadě provádí dvěma způsoby, a to isotermní a neisotermní (dynamickou) metodou.

2.1. Isotermní technika

Při této technice měření se v DSC cele nastaví a stabilizuje požadovaná teplota. Poté je do cely uveden požadovaný plyn a je nastaven požadovaný tlak a průtok. Pro oxidaci se používá kyslík nebo vzduch, pro jiné aplikace se používá dusík nebo jiný inertní plyn.

Pro stanovení oxidační stability motorových olejů byla vyvinuta norma ASTM D 6186-98 [2]. Předepsaná navážka vzorku je přibližně 3 mg, analýza se provádí isotermně při teplotě v rozmezí 130 °C až 210 °C, tlak kyslíku je předepsán 3,5 MPa. Výstupem analýzy je

určení tzv. oxidačního indukčního času (OIT), který je v relaci s oxidační stabilitou analyzovaného oleje. OIT se určuje jako počátek intenzivní oxidace vzorku. Ukázka záznamu signálu a jeho vyhodnocení je uvedeno na obr. 1. Měření OIT začíná až po natlakování PDSC cely kyslíkem, předcházející fáze vyhřívání cely a ustalování teploty na obr. 1 nejsou uvedeny. Opakovatelnost stanovení je v oblasti kolem OIT = 40 min. přibližně ±2 min.



Obr. 1 Záznam tlakové DSC analýzy a vyhodnocení oxidační stability

2.2. Neisotermní technika

Při neisotermní technice je vzorek za tlaku kyslíku či vzduchu zahříván konstantní rychlostí nárůstu teploty. Výstupem je opět signál velmi podobný signálu na obr. 1. Stejně je i jeho vyhodnocení, avšak výsledek je uváděn ve stupních Celsia, tedy jako teplota, při níž došlo k počátku intenzivních energetických změn (onset teplota, OOT).

Pro oxidaci ropných produktů byla také tato metodika zpracovaná do normy ASTM E 2009-99 [3,4] a je vhodná pro jakékoliv uhlovodíkové směsi. Stanovení probíhá opět při tlaku kyslíku 3,5 MPa, průtoku kyslíku 50 ml/min., navážka vzorku je přibližně 3 mg. Opakovatelnost stanovení je přibližně ±2 °C.

2.3. Volba analytického kelímku

Vysoký tlak při PDSC analýze má také tu výhodu, že je potlačeno odpařování analyzovaného vzorku. Odpařování vzorku by se projevilo jednak v DSC signálu a jednak by docházelo i k nežádoucím změnám ve složení vzorku. Je tak zřejmé, že vysoký tlak v PDSC cele je nutnou podmínkou pro analýzu naprosté většiny ropných produktů. Přesto v některých případech ani vysoký tlak v PDSC cele nezabrání odpařování vzorku. Jedná se zejména o těkavé ropné produkty, např. nafta, petrolej, benzin a další. V těchto případech je možné odpařování vzorku navíc omezit uzavřením analytického kelímku víčkem. Aby nedošlo k deformaci kelímku a současně aby byl umožněn přístup průtokového plynu ke vzorku, musí být víčko perforované [5].

3. Vliv podmínek měření na PDSC analýzu

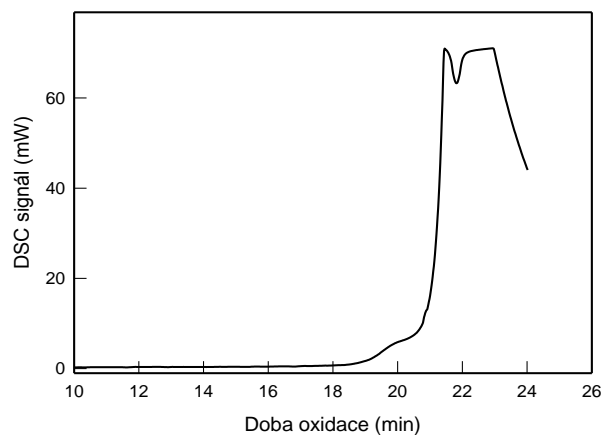
Často se uvádí vliv základních podmínek měření na oxidaci a na výsledky analýzy, tedy vliv teploty, tlaku a průtoku kyslíku či vzduchu. Samozřejmě že tyto parametry jsou důležité, avšak jejich vliv je více či méně očekávaný: teplota a vyšší tlak zrychlují oxidaci, průtok plynu na analýzu nemá podstatný vliv [6]. Podívejme se však na některé méně běžné podmínky analýzy.

3.1. Navážka vzorku

Při sledování oxidačních reakcí tlakovou DSC technikou se ukázala jako klíčová volba navážky vzorku. Při dodržování normovaných postupů dané normami ASTM D 6186 a E 2009, tedy analýzy s navážkou 3 mg vzorku, byly často získávány signály obdobné jako na obr. 2. Na tomto signálu je nápadné to, že intenzita tepelných projevů při oxidaci byla tak intenzivní, že signál přesahoval měřicí rozsah. To by při stanovení oxidační stability nemuselo být na závadu, protože i z takového signálu lze snadno odečíst požadovanou hodnotu oxidační stability oleje (OIT). Důsledky intenzivních tepelných projevů při analýze ale byly velmi nepříjemné. Po několika analýzách došlo k destrukci DSC senzoru a k jeho rozlomení na dvě poloviny (obr. 3). To vše při dodržování podmínek ASTM norem. Když byl během dvou let třikrát vyměňován senzor, byla snížena navážka pro analýzu z 3 mg na 1 mg tak, aby celý signál zůstal v měřicím rozsahu. Vliv změny navážky na signál je uveden na obr. 4. Po snížení navážky vzorku problémy se senzorem ustaly.

K problematice volby navážky je nutné dodat, že k uvedeným problémům docházelo pouze při vyšší oxidační teplotě, kolem 200 °C, při níž se analyzují oxidačně stabilnější vzorky, např. většina nových motorových olejů. Oxidačně méně stabilní vzorky, např. provozované motorové oleje, je výhodnější analyzovat při 180 °C. Vzhledem k menší oxidační stabilitě olejů je nižší teplota analýzy vhodná k získání dostatečně vysokého OIT, která je zatížena menší experimentální chy-

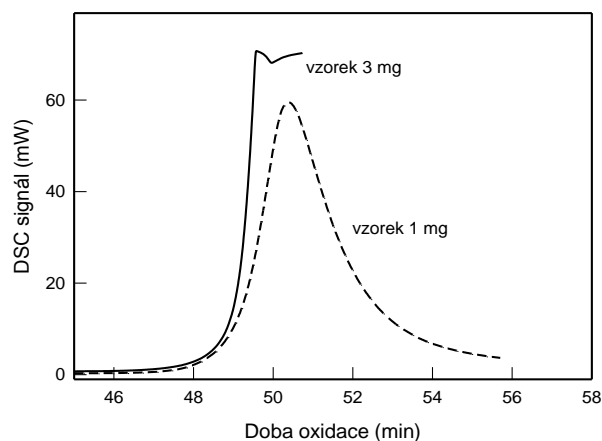
bou. Norma upravuje volbu teploty tak, aby hodnota OIT byla vyšší než 20 minut. Při teplotě 180 °C problémy s příliš intenzivními signály nebyly zaznamenány, zřejmě díky menší rychlosti oxidace, a analýzy je při této teplotě možné provádět s navážkou 3 mg.



Obr. 2 DSC signál s navážkou vzorku 3 mg



Obr. 3 Prasklý DSC senzor



Obr. 4 Srovnání DSC signálů s navážkami vzorků 3 mg a 1 mg (motorový olej, 200 °C)

Některé parafinické materiály nebo syntetické oleje s uniformní strukturou vyžadují ještě nižší navážku než 1 mg. Oxidační stabilitu čistých neaditivovaných uhlovodíkových směsí je nutné stanovovat za použití neisotermní techniky, většinou s rychlostí nárůstu teploty 10 °C/min. A právě stále se zvyšující teplota oxidovaného vzorku vede současně i ke stálému urychlování oxidace, často až k zapálení vzorku. Pro analýzu uhlovodíkových naft je proto nutné použít velmi nízkou navážku, menší než 0,5 mg. Syntetické esterové nebo polyglykolové oleje s uniformní strukturou vyžadují navážku ještě nižší, až zhruba 0,2 mg.

Bionafta (methylestery mastných kyselin) má jiný průběh oxidace a pro její analýzu lze použít navážky kolem 1 mg. Uvolňování energie je při DSC oxidaci bionafty postupné. Nejprve se oxidují oxidačně labilní dvojně vazby, až poté dochází k oxidaci metylenových CH₂ skupin stejně jako u uhlovodíkových materiálů.

Z uvedených údajů je zřetelné, že navážka vzorku je z praktického hlediska velmi podstatný faktor při stanovení oxidační stability paliv a maziv. Na volbě navážky je závislá životnost přístroje a četnost servisních zásahů. Bohužel zásah do volby navážky je současně i odchýlením se od podmínek příslušných normovaných postupů.

3.2. Opakovatelnost stanovení

Opakovatelnost i reprodukovatelnost stanovení oxidační stability paliv a maziv je poměrně dobrá. Při isotermním stanovení je odchylka přibližně ±2 minuty při hodnotách OIT kolem 30 min. až 40 min. Pro udržení takové opakovatelnosti je však nutné udržovat měřící celu v čistotě. Po provedení 4 - 5 oxidací olejů v otevřeném nezavíčkovaném kelímku je nutné celu krátce vyčistit vypálením při teplotě 500 °C. Při analýze materiálů v zavíčkovaném a perforovaném kelímku není znečištění cely tak velké a vypálení cely je možné provádět méně často.

Analýzy olejů prováděné izotermně při nižší teplotě (180 °C) nejsou díky vyšší navážce tak citlivé na znečištění cely a vypalování cely je možné provádět méně často.

Z uvedeného vyplývá, že čistota cely má významný vliv zejména na oxidaci, která je prováděna v otevřeném kelímku a s malou navážkou vzorku, kolem 1 mg a menší. Oxidace pomocí tlakové DSC je vlastně oxidace vzorku v tenké vrstvě rozprostřené na dně kelímku. Velikost navážky určuje, jak silná vrstva vzorku se bude oxidovat, do jaké hloubky musí difúzí proniknout kyslík, aby se oxidoval celý vzorek. Čím je vrstva vzorku v kelímku tenčí, tím jsou iniciace a počátek oxidace více ovlivňovány nečistotami v cele. Chyba stanovení OIT může být díky znečištění cely až 20 % směrem k nižším hodnotám.

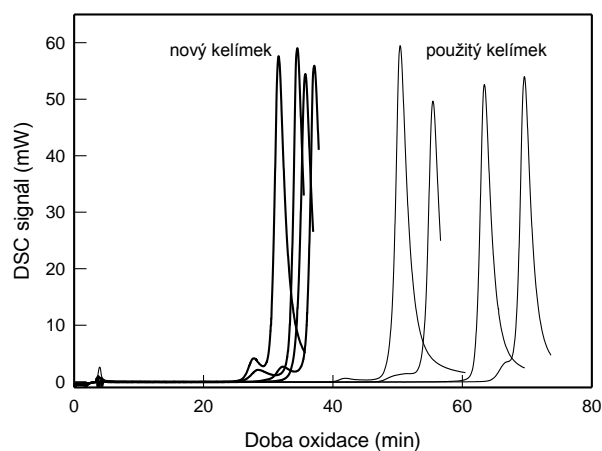
3.3. Kelímek pro analýzu

Pro oxidaci se běžně používají standardní Al kelímky. Volba materiálu kelímku je tedy záležitostí spíše

akademickou než praktickou. Při analýze motorových olejů se ukázala mnohem podstatnější jiná věc.

Používání malých navážek vzorků v nezavíčkovaných kelímcích svádí k tomu, že kelímky by bylo možné regenerovat a vymýt pomocí silnějšího rozpouštědla, třeba i za pomoci ultrazvuku a znovu je použít pro analýzu. Na první pohled takové kelímky vypadají čisté a jako nové. Avšak důsledky takového postupu mohou být katastrofální.

Na obr. 5 je ukázka, jaké výsledky poskytly „regenerované“ kelímky při stanovení OIT jednoho a stále stejného motorového oleje. Z obr. 5 je velmi zřetelné, že v použitých kelímcích je OIT stanovováno mnohem vyšší než v kelímcích nových a kromě toho, opakovatelnost stanovení je naprosto nevyhovující. Příčina tohoto jevu spočívá v povaze motorových olejů. Ty jsou aditivovány polárními přísadami k zabezpečení všech požadovaných vlastností. Kromě jiného také mazivostními přísadami, které současně slouží jako vysokoteplotní antioxidanty. Vlastností mazivostních přísad je jejich afinita ke kovovým povrchům a silná adsorpce na povrchu kovů. Molekulární film vytvořený přísadami z motorových olejů na povrchu Al kelímku nelze odstranit pouhým vymytím rozpouštědlem. Antioxidační účinky adsorbovaných mazivostních přísad pak při opakovaném použití kelímku vykonají své, výsledky stanovení oxidační stability oleje jsou naprosto nepoužitelné.



Obr. 5 Vliv kelímku na PDSC analýzu

Na obr. 5 je také názorný příklad efektu, který byl popsán v předcházející kapitole. Jsou zde uvedeny čtyři signály vzorků v nových kelímcích, z toho jeden byl získán v nepřilíživě čisté měřící cele. Jedná se o signál zcela vlevo, který byl částečně oddělen od zbývajících signálů a stanovený OIT byl v tomto případě téměř o 15 % nižší než v ostatních třech případech.

Z obr. 5 je také vidět, že před počátkem oxidace vzorku probíhá určitý děj, který se nahodile projevuje různou intenzitou, různým tvarem signálu a různou polohou. Lze se domnívat, že tento vcelku málo intenzivní signál je způsoben prostorovými efekty rozdělení vzorku na povrchu kelímku. Při vyšších teplotách, kdy

je olej v kelímku již velmi dobře tekutý, se vzorek rozlije do krajů kelímku a většina vzorku je pak vlivem adheze koncentrována do pravoúhlého okraje mezi dnem a stěnami kelímku. Malá část vzorku oleje pak zůstane i na vodorovném dně kelímku ve velmi tenké vrstvě a oxidace této velmi tenké vrstvy pak může mít jiný průběh, než oxidace silnější vrstvy na okraji kelímku. K tomuto efektu dochází při nižších (1 mg) i vyšších (3 mg) navážkách vzorku.

4. Aplikace PDSC v oblasti paliv a maziv

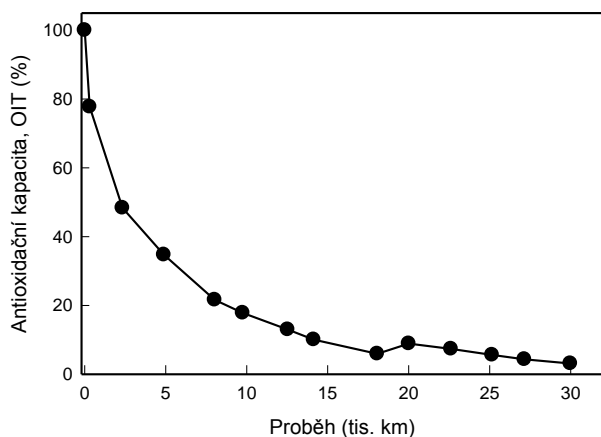
Tato kapitola není vyčerpávajícím přehledem využití tlakové DSC techniky v analýze paliv a maziv. Pro ukázkou uvedme pouze dva příklady využití studia oxidační stability paliv a maziv.

4.1. Motorové oleje

Nejprve se podívejme na využití oxidačních experimentů s použitím PDSC v oblasti motorových olejů. Mnohé možná napadne, že by DSC technika byla využitelná k rozeznání kvality a oxidační stability jednotlivých motorových olejů. Tak jednoduché to však není. Kvalitu motorového oleje lze ověřit pouze motorovými zkouškami, i když minimální hodnota OIT při definovaných podmínkách (CEC-L-85-T-99) je pro některé oleje jedním z parametrů, které motorový olej musí splňovat.

Stanovení OIT je však velmi dobře využitelné při diagnostickém sledování opotřebení motorového oleje a odhadu jeho zbývající životnosti [7-9]. Při provozu oleje se spotřebovávají antioxidační přísady v oleji a vlivem toho se snižují hodnoty OIT motorového oleje. V momentě, kdy jsou antioxidační přísady v oleji spotřebované, klesne OIT při izotermním režimu analýzy téměř na nulu nebo zůstane na určité nízké hodnotě, která se už dále při provozu nemění. Od této chvíle už motorový olej není chráněn proti oxidaci a dochází k jeho rychlé degradaci.

Ukázka je uvedena na obr. 6. Z průběhu OIT motorového oleje je zřejmé, že po 15 tis. km provozu byly vyčerpány antioxidační přísady a motorový olej ztratil schopnost odolávat oxidaci. OIT po tomto průběhu kleslo na velmi nízkou hodnotu, pod 10 % původní hodnoty. Nárůst rychlosti oxidace motorového oleje po 15 tis. km byl také potvrzen FTIR spektroskopii, kde byl sledován rozsah oxidačních reakcí v oleji [10].



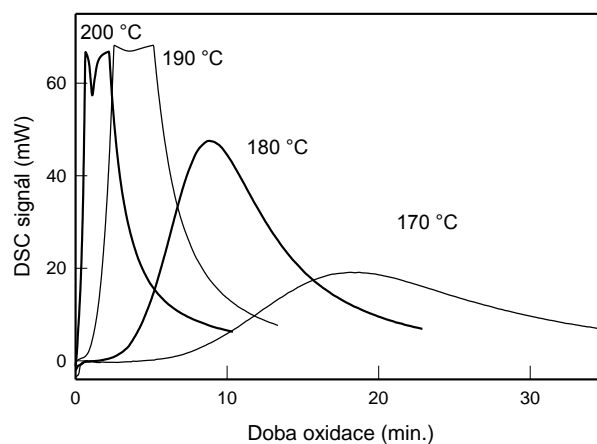
Obr. 6 Průběh OIT při provozu motorového oleje

Pro stanovení OIT motorových olejů se osvědčil izotermní režim PDSC analýzy, většinou při 180 °C, tlaku kyslíku 3,5 MPa a navážce vzorku 3 mg. U nových olejů s vysokou oxidační stabilitou je lépe analýzu provádět při 200 °C a navážce 1 mg. Pracovní podmínky je dobré volit tak, aby výsledná hodnota OIT byla větší než 20 min. a na druhé straně, aby analýza byla ukončena během 100 min., většinou však do 60 min.

4.2. Paliva

Paliva představují látky, které mohou již být za podmínek analýzy těkavé, a proto je nutné kelímek se vzorkem utěsnit víčkem, které je nutné před zalisováním perforovat např. špendlíkem (0,5 mm), aby po natlakování nebyl kelímek deformován a současně aby byl přístup oxidačního media ke vzorku.

Analýzu se osvědčilo provádět při neizotermním režimu, s nárůstem teploty většinou rychlostí 10 °C/min. Izotermní podmínky se pro paliva a jiné uhlovodíkové směsi neosvědčily z toho důvodu, že pokud vzorek není aditivován antioxidanty, bývají hodnoty OIT velmi nízké i při relativně nízkých teplotách analýzy. Na obr. 7 je ukázka měření OIT pro vzorek syntetického polyalfaolefinického oleje. Experimenty byly prováděny v době, kdy ještě nebyly známy problémy, které způsobuje vysoká navážka vzorku (kap. 3.1), přesto je dobře vidět, že snížení teploty nepřineslo podstatné zvýšení OIT. Stanovení nízkého OIT u paliv a jiných uhlovodíkových směsí je tak zatíženo poměrně velkou chybou. Navíc se intenzita signálu snižovala a jeho průběh se rozšiřoval, což také zhoršuje možnost správného vyhodnocení OIT.

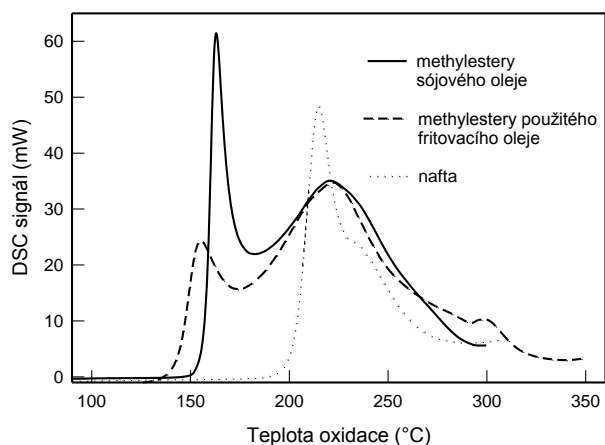


Obr. 7 Vliv teploty na oxidaci uhlovodíkových směsí

Neizotermní režim má však svoje úskalí v tom, že onset teplota (OOT) se pohybuje v poměrně úzkém rozmezí teplot právě díky tomu, že stále vzrůstající teplota při analýze urychluje oxidaci paliva či jiného vzorku. Rozdíly v oxidační stabilitě vzorků jsou tak do jisté míry smazány. Kromě stanovení OOT je možné

také sledovat i průběh oxidace vzorků, které mají ve své struktuře odlišná oxidační centra.

Na obr. 8 je ukázka oxidace bionafty, tedy obecně metylesterů rostlinných olejů. V tomto případě se jednalo o průběh oxidace metylesterů sójového oleje a upotřebeného fritovacího oleje. Pro srovnání je zde i ukázka průběhu oxidace uhlovodíkové nafty.



Obr. 8 Průběhy oxidace nafty a bionafty

Z průběhu oxidace metylesterů je zřejmé, že oxidace probíhá v několika fázích, z nichž intenzivní jsou první dvě. Nejprve jsou kolem 150 °C oxidačně napadeny dvojnásobné vazby nenasycených mastných kyselin. Tato fáze probíhá velmi brzy a je také příčinou značné oxidační nestability bionafty. Důsledkem jsou problémy se skladováním bionafty. Ve druhé fázi kolem 200 °C dochází k oxidaci nasycených uhlovodíkových struktur. Tato fáze oxidace je velmi podobná oxidaci uhlovodíkové nafty. U nafty je možné hned za fázi oxidace nenasycených struktur pozorovat i fázi oxidace aromatických struktur. Signál této fáze však není zřetelně separován od hlavního oxidačního děje.

Kromě průběhu oxidace metylesterů sójového oleje je na obr. 8 i průběh oxidace metylesterů použitého fritovacího oleje. Zde je vidět, že velká část nenasycených oxidačně labilních struktur již byla zoxidována při fritování a signál této fáze oxidace je mnohem méně intenzivní. Na druhé straně však bionafta vyrobená z použitého fritovacího oleje obsahuje oxidačně reaktivnější struktury a počátek oxidace nastává při nižších onset teplotách.

5. Závěr

Tlaková diferenciální skenovací kalorimetrie (PDSC) se ukázala jako velmi dobrá a výhodná analytická technika, s níž lze v krátkém čase vyhodnotit oxidační stabilitu celé řady ropných a petrochemických produktů. Kromě tradičního použití DSC a PDSC pro vyhodnocení oxidační stability motorových olejů lze tuto analytickou techniku využít i ke studiu oxidační stability paliv. Výhodné je použití PDSC i pro stanovení oxidační stability a tím i skladovatelnosti naft a bionaft. Lze také očekávat, že PDSC zasáhne i do oblasti dia-

gnostiky kvality motorových olejů během jejich provozu ve velkých motorech, protože potenciál PDSC pro stanovení antioxidační kapacity aditivovaných olejů je velmi významný.

Literatura

1. Walker J. A., Tsang W.: Characterization of Oils by Differential Scanning Calorimetry. SAE Technical Paper No. 801383, 1980.
2. ASTM D 6186 - 98. Oxidation Induction Time of Lubricating Oils by Pressure Differential Scanning Calorimetry (PDSC).
3. Riga A. T., Patterson G. H.: Development of a Standard Test Method for Determining Oxidative Induction Time of Hydrocarbons by Differential Scanning Calorimetry and Pressure Differential Scanning Calorimetry. Oxidative Behavior of Materials by Thermal Analytical Techniques, ASTM STP 1326, 1997.
4. ASTM E 2009 - 99. Oxidation Onset Temperature of Hydrocarbons by Differential Scanning Calorimetry.
5. Zanier A.: Thermal-Oxidative Stability of Motor Gasolines by Pressure DSC. Fuel 77, 1998, 865.
6. Zápotocká P.: Testování oxidační stability motorových olejů pomocí PDSC. Diplomová práce, VŠCHT Praha, 2001.
7. Kauffman R. E., Rhine W. E.: Development of a Remaining Useful Life of a Lubricant. Evaluation Technique. Part 1: Differential Scanning Calorimetry. Lubrication Engineering 44, 1988, 154.
8. Bijwe J., Garg A., Gandhi O. P.: Reassessment of Engine Oil Periodicity in Commercial Vehicles. Lubrication Engineering 2000, 56, 23.
9. Černý J.: Using Calorimetry to Measure Motor Oil Remaining Useful Life. Practicing Oil Analysis 7(2), 2004, 14.
10. Černý J.: Životnost motorových olejů Longlife III. Sborník 13. konference Reotrib 2007 'Kvalita paliv a maziv', květen 2007, Velké Losiny, s. 63.

Summary

Jaroslav Černý

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

Utilisation of a Pressure DSC for Determination of Oxidation Stability of Fuels and Lubricants

The paper summarises some procedures and methodologies that can be used for determination of oxidation stability of fuels and lubricants by using a pressure DSC method. Research as well as routine analyses performed at the Institute for many years lead to some rules that should be maintained during the pressure DSC analysis.