

LABORATORNÍ TESTOVÁNÍ OXIDAČNÍ STABILITY TURBÍNOVÝCH OLEJŮ

Nadiia Ladyka, Jaroslav Černý

VŠCHT Praha, Ústav technologie ropy a alternativních paliv, 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. Byla zvolena možnost použití oxidačního testeru PetroOxy, který je používán pro stanovení oxidační stability motorových paliv. Byly zvoleny a odzkoušeny takové podmínky testu, které umožnily zkrácení testu přibližně na třetinu oproti RPVOT testu. Byla provedena korelace výsledků stanovení oxidační stability provozovaných i nových turbínových olejů.

Došlo 31. 5. 2012, přijato 3. 8. 2012

1. Úvod

Oxidace je hlavní příčinou stárnutí mazacích olejů při provozu. Oxidace je jev zcela přirozený a probíhá téměř v každém mazaném systému při styku oleje se vzdušným kyslíkem. Zvýšená teplota a další podmínky, např. katalýza ořetovými kovy, průběh oxidace ještě urychlují. Oxidace probíhá na uhlovodíkových C-H vazbách a produkty oxidace jsou různé kyslíkaté látky, zejména ketony, aldehydy, étery, kyseliny a estery. Ty mohou dále podléhat kondenzačním a polymeračním reakcím, čím se kromě zvyšování čísla kyselosti zvyšuje i viskozita mazacích olejů [1].

Ropné mazací oleje se skládají z několika typů uhlovodíků, které díky své struktuře mají různý sklon k oxidaci. Syntetické oleje, založené např. na polyalfaolefinech, mají více uniformní strukturu a jsou proto odolnější vůči oxidaci v porovnání se směsí uhlovodíků v ropných olejích.

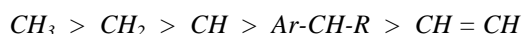
Nasyčené uhlovodíky se považují za oxidačně nejstabilnější složku základových olejů. Nejstabilnější jsou n-alkany, které však jsou z mazacích olejů odstraňovány kvůli jejich špatným nízkoteplotním vlastnostem. Isoalkany jsou cennou složkou ropných olejů a jejich vlastnosti jsou velmi podobné syntetickým polyalfaolefinovým olejům a jejich oxidační stabilita je také velmi dobrá. Ropné oleje API skupin I, II a III však vždy obsahují také větší či menší procento cyklických uhlovodíků, jejichž oxidační stabilita je již o něco horší, zejména při vyšším počtu cyklických kruhů v molekule uhlovodíku [1].

Nenasycené alifatické uhlovodíky jsou při oxidaci velice reaktivní. V olejích jsou považovány za nežádoucí. Nízká stabilita nenasycených struktur se projevuje ve špatné oxidační stabilitě rostlinných olejů a snadné tvorbě pryskyřic při jejich používání.

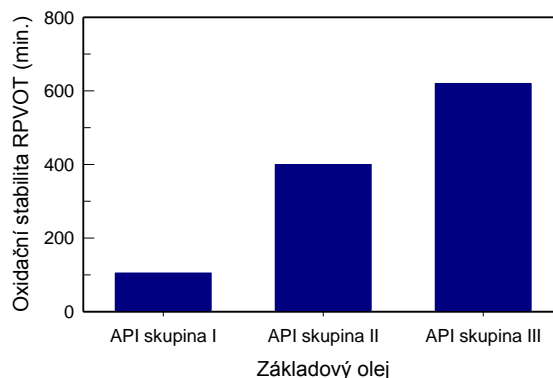
Aromatické uhlovodíky jsou většinou oxidačně méně stabilní než nasyčené uhlovodíky a jsou příčinou menší stability olejů, které jsou méně rafinované. Některé monoaromatické uhlovodíky ale mají oxidační stabilitu poměrně dobrou a toho se využívá při výrobě syntetických alkybenzenů. Se zvyšujícím se počtem aromatických kruhů klesá oxidační stabilita aromátů. Při vysokoteplotní oxidaci však polyaromatické uhlovodíky

a zejména některé sírné sloučeniny, které je vždy doprovází, působí jako přirozené antioxidanty [1].

Obecně je možné oxidační stabilitu jednotlivých strukturních uhlovodíkových skupin porovnat podle snadnosti vzniku radikálu a tím i podle oxidační stability. Oxidační stabilita uhlovodíkových strukturních skupin klesá v řadě:



Z výše uvedených teoretických poznatků vyplývá, že nízký obsah aromatických sloučenin v oleji má za následek jeho větší oxidační stabilitu, se zvyšujícím se obsahem aromátů stabilita klesá. Nejmenší oxidační stabilitu proto vykazují základové oleje API skupiny I, které mají v porovnání s oleji API skupin II a III velký obsah aromatických uhlovodíků, obvykle 15 - 35 %. Nejchvilnější hydrokrakové oleje skupiny III mají oxidační stabilitu největší díky velmi malému obsahu aromátů [2,3]. Graficky je oxidační stabilita různých skupin ropných olejů znázorněna na obr. 1 [2].



Obr. 1 Oxidační stabilita základových olejů API skupin I až III [2]

2. Testování a hodnocení oxidační degradace olejů

Nejstarším oxidačním testem průmyslových, zejména turbínových, olejů je test podle ASTM D943. Jedná se o test prováděný probubláváním kyslíku vzorkem při 95 °C, vyhodnocení se provádí sledováním čísla

kyselosti (TAN). K testu je potřeba velké množství oleje a samotné provedení testu trvá přibližně 1 až 3 roky. Pro provozní praxi je takový test naprosto nevhodný.

Hodnocení oxidační stability průmyslových olejů se proto většinou ustálilo na 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 D2272. 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. Je vidět, že pro zkrácení doby oxidačního testu oproti testu podle ASTM D943 bylo nutné podstatně zvýšit teplotu testu až na hodnotu, která není v praxi příliš reálná. Přesto i takový test trvá 3 - 20 hodin podle oxidační stability oleje. Test lze v provozní praxi využívat, i když doba trvání je ještě poměrně dlouhá.

Jedna z novějších metod určených ke stanovení oxidační stability využívá tester PetroOxy [4]. 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.

Velmi oblíbeným způsobem kontroly oxidační stability olejů bylo hodnocení zbývající koncentrace antioxidantu v provozovaných olejích pomocí infračervené spektroskopie (FTIR). Hodnotila se intenzita signálu fenolické -OH vazby kolem 3600 cm⁻¹. Tato možnost ale v poslední době selhává, protože fenolické antioxidanty se nahrazují aminovými, jejichž signál v FTIR spektrech je velmi problematický. Pro praxi tak ubyla možnost rychlého odhadu stavu oxidační degradace a odhadu zbývající životnosti olejů.

Cílem tohoto článku je ověřit možnost využití oxidačního testu PetroOxy pro rychlé hodnocení oxidační stability mazacích olejů. Volbou oxidačních podmínek by měla být dosažena doba trvání oxidačního testu maximálně 4 hodiny.

3. Podmínky oxidačních experimentů

3.1. Oxidační testy

Pro vývoj a ověření rychlého oxidačního testu pro diagnostické účely byl použit tester PetroOxy (Petrotest) upravený pro použití až do teploty 200 °C. Tester je kompaktní a provedení testu je čisté. V první fázi ověřování vhodnosti testu PetroOxy k rychlému hodnocení oxidační stability mazacích olejů byla modifikována pouze teplota, jejíž hodnota se po řadě experimentů ustálila na 190 °C. Při této teplotě byly oxidační testy ukončeny do max. 4 hodin. Oxidační teplota již byla poměrně vysoká, avšak při nižších teplotách byla doba

trvání testu stále ještě dlouhá a vhodnost takového testu pro provozní diagnostiku by byla diskutabilní.

Testy oxidační stability při standardním testu RPVOT byly provedeny v kolínské rafinerii společnosti Paramo, a.s. při teplotě 150 °C, tlaku kyslíku 620 kPa a při katalýze mědi.

Oxidační napadení provozovaných turbínových olejů bylo vyhodnoceno také pomocí FTIR spektroskopie integrací signálu karbonylových skupin v oblasti 1750 - 1700 cm⁻¹. Kvantifikace byla provedena s přihlédnutím k požadavkům normy ASTM E2412 [5].

3.2. Vzorky turbínových olejů

Pro testování oxidační stability byly využity jak vzorky nových turbínových a hydraulických olejů z produkce Paramo, a.s., tak i 16 vzorků turbínového oleje Mogul TB 32 EP provozovaného v reálných průmyslových turbínách. Turbínový olej Mogul TB 32 EP byl vyroben na hydrokrakovém ropném základě. Kromě hydrokrakových olejů byly získány i dva provozní vzorky syntetického turbínového oleje Mobil, který byl založen na polyalfaolefinickém oleji s přibližně 10 % esterového oleje.

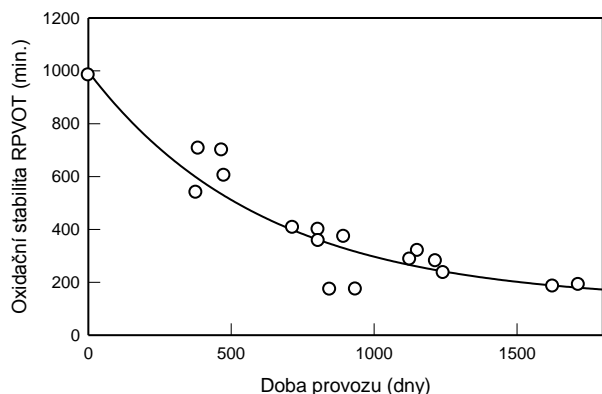
4. Vyhodnocení oxidačních testů

Oxidační testy nových i provozovaných turbínových olejů byly provedeny pomocí standardního testu RPVOT podle normy ASTM D2272 a pomocí testu PetroOxy, jehož použití je normované pouze pro testování paliv, ale tester je použitelný i pro testování mazacích olejů. Rozsah degradace provozovaných turbínových olejů byl stanoven pomocí FTIR spektroskopie.

4.1. Trendy oxidační stability turbínových olejů

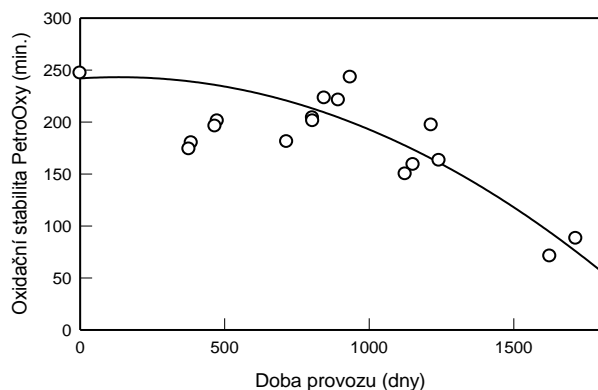
V první fázi výzkumu byl ověřen trend změn získaných výsledků oxidační stability olejů či rozsahu jejich oxidačního napadení s časovou osou, tj. s dobou používání olejů v turbínách. Při hodnocení této závislosti je třeba mít na paměti, že soubor 16 vzorků byl získán z 8 provozovaných turbín a rychlost 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.

Na obr. 2 je uveden trend změny oxidační stability při provozování osmi vzorků turbínového oleje, který byl měřen podle standardního testu RPVOT. Z grafu je vidět, že závislost je poměrně dobrá, 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. Podobný průběh byl nalezen i při vysokoteplotním oxidačním testu provozovaných motorových olejů pomocí tlakové DSC techniky [6,7]. Z této podobnosti je tedy možné usoudit, že časový trend změn oxidační stability turbínového oleje zobrazený na obr. 2 odpovídá změnám v koncentraci antioxidantu v oleji.



Obr. 2 Oxidační stabilita provozovaných olejů při testu RPVOT

Průběh změn oxidační stability turbínových olejů získaný pomocí PetroOxy testeru byl podstatně jiný (obr. 3). I přes znatelně horší korelaci dat je zřejmé, že oxidační stabilita olejů byla dlouhou dobu poměrně vysoká, až v druhé polovině sledovaného období začala klesat. Trend tedy byl jiný 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 nízkoteplotního antioxidantu aminového typu. V praxi se pro takové teploty již v mazacích olejích raději používají jiné typy antioxidantů, tzv. vysokoteplotní antioxidanty dithiofosfátového nebo dithiokarbamatového typu.

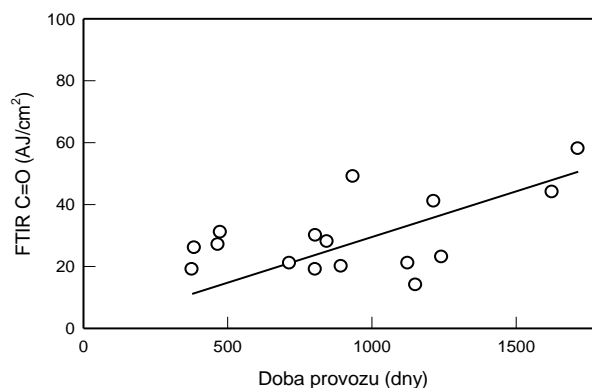


Obr. 3 Oxidační stabilita provozovaných olejů při testu PetroOxy

Pokud hledáme oxidační test, který by zohledňoval zbývající koncentraci antioxidantu v oleji, pak je třeba preferovat standardní RPVOT test. Je ale také třeba vidět, že změny v oxidační stabilitě olejů při RPVOT testu byly znatelné pouze v první polovině sledovaného období. V druhé polovině, kdy je možné očekávat konec životnosti oleje, byly změny v hodnotách oxidační stability velmi malé a vypovídací schopnost RPVOT testu se tak v této oblasti významně snižuje. Naopak při použití PetroOxy testeru se ke konci životnosti olejů změny v

oxidační stabilitě významně zvyšovaly a konec životnosti by bylo takto možné lépe detekovat.

Velmi jednoduše lze mazací oleje analyzovat pomocí infračervené spektroskopie. Byl proto učiněn pokus o integraci signálu karbonylové C=O vazby jako typického představitele oxidačních produktů s cílem kvantifikovat rozsah oxidační degradace turbínových olejů. Výsledek je znázorněn na obr. 4. Byla získána lineární závislost s poměrně značnou experimentální chybou. Ta je způsobena velmi malou intenzitou signálu karbonylových skupin, která byla často na úrovni šumu pozadí. Šum pozadí je v této oblasti poměrně velký díky zbytkovým signálům vlhkosti. Ani pečlivé odečítání pozadí FTIR spekter korelaci nezlepšilo.



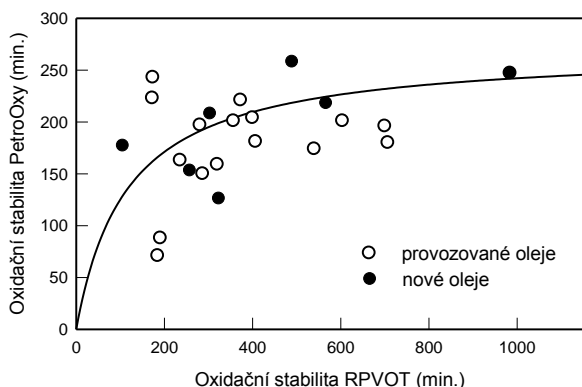
Obr. 4 Oxidační degradace olejů FTIR spektroskopii

Vedle souboru hydrokrakových turbínových olejů byl testován také syntetický olej založený na polyalfaolefinech s přibližně 10 % esterového oleje. Také u tohoto oleje byla vyhodnocena oxidační stabilita a obsah karbonylových skupin oxidačních produktů. Bohužel, korelace s výsledky testování zbylých olejů byla velmi špatná. Body vynesené do příslušných grafů byly úplně mimo oblast obsazenou hydrokrakovými oleji. Zatímco při standardním testu RPVOT byla zjištěna výjimečně vysoká oxidační stabilita téměř 1500 minut, na PetroOxy testeru vzorek syntetického oleje vydržel velmi málo, méně než ostatní testované oleje. Vyhodnocení obsahu oxidačních produktů pomocí FTIR spektroskopie také zcela selhalo díky vysokému obsahu esterového oleje a překrytí oblasti signálu karbonylů. Příčina diametrálně odlišného oxidačního chování syntetického oleje oproti hydrokrakovým olejům nebyla zjištěna.

4.2. Korelace hodnot oxidační stability

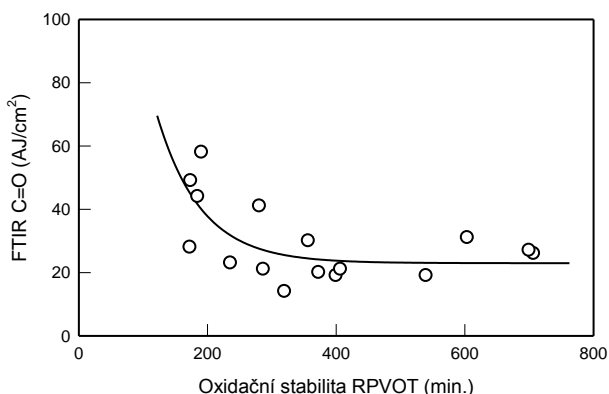
V další fázi byly vzájemně korelovány hodnoty oxidační stability získané při RPVOT a PetroOxy testech. K souboru provozovaných hydrokrakových turbínových olejů byly navíc přiřazeny i nové turbínové a hydraulické oleje z produkce Paramo, a.s. Získané korelace jsou uvedeny na obr. 5 až 7. Z obrázku je vidět, že korelace oxidační stability olejů nebyly příliš dobré. Hodnoty získané z testů RPVOT a PetroOxy nebylo téměř možné ani korelovat (obr. 5). I když určitá korelace byla získána, rozptyl hodnot byl příliš velký na to,

aby bylo možné získat věrohodný vztah mezi oběma hodnotami oxidační stability. Samozřejmě, ne příliš úspěšný pokus o náhradu standardního RPVOT testu testem časově kratším je nutné vztahovat k použitým podmínkám obou testů. V další práci bude nutné podmínky testu PetroOxy modifikovat, například použitím katalyzátoru stejně jako při testu RPVOT. Cílem bude zejména přiblížit teploty oleje při obou oxidačních testech.

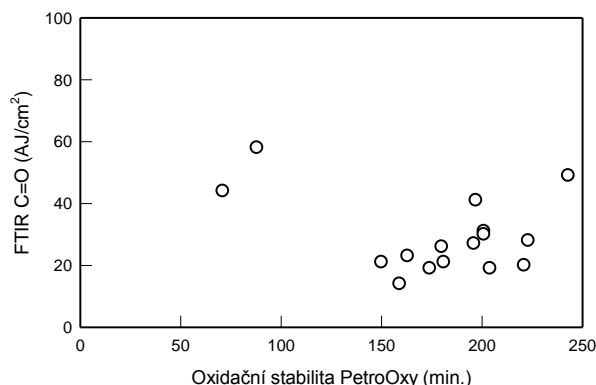


Obr. 5 Porovnání oxidační stability provozovaných olejů při testech RPVOT a PetroOxy

Na dalších obrázcích (obr. 6 a 7) jsou pak ještě uvedeny korelace oxidační stability s intenzitou signálů karbonylových skupin olejů. Jak již bylo uvedeno, přesnost integrace signálů karbonylových skupin byla ovlivněna jejich velmi slabou intenzitou a samotnou integraci rušily také zbytkové signály vlhkosti. Korelace oxidační stability s výsledky FTIR spektroskopie proto byla velmi špatná. Při korelaci s výsledky RPVOT testu ještě určitá korelace byla získána (obr. 6), při korelaci výsledků PetroOxy testu s FTIR spektroskopií pak nebylo možné zjistit vůbec žádnou závislost (obr. 7).



Obr. 6 Korelace oxidační stability olejů podle FTIR a RPVOT



Obr. 7 Korelace oxidační stability olejů podle FTIR a PetroOxy

5. Závěr

Experimentální práce byla věnovaná stanovení oxidační stability turbínových olejů pro účely odhadu jejich další provozní použitelnosti a možnosti nahrazení standardního RPVOT testu testem časově kratším. Pro tento účel byl využit tester PetroOxy. Výsledky prokázaly, že při zvolených oxidačních podmínkách nebylo možné získat spolehlivé provozní hodnoty oxidační stability olejů. Korelace výsledků získaných standardním RPVOT testem a novým testem na PetroOxy testeru nebyla příliš dobrá. Problém byl pravděpodobně v příliš vysoké teplotě testu a v další práci bude třeba věnovat pozornost úpravě oxidačních podmínek. Cílem bude zejména snížit teplotu při oxidačním testu použitím oxidačního katalyzátoru.

Poděkování

Práce byla financována z účelové podpory na specifický vysokoškolský výzkum MŠMT č. 21/2012. Autoři děkují p. Vladislavu Markovi, Trifoservis Čelákovice, za poskytnutí vzorků provozovaných turbínových olejů a jejich základních diagnostických parametrů.

Práce byla prezentovaná na 18. konferenci REOTRIB 2012 „Kvalita paliv a maziv“, květen 2012, Velké Losiny.

Literatura

- Černý J.: Principy nízkoteplotní a vysokoteplotní oxidace uhlovodíkových směsí. Sborník 7. konference Reotrib 2001, Velké Losiny, květen 2001, s. 45.
- Lok B.K., Sztenderowicz M.L., Kleiser W.M.: Global Base Oil Trends. ICIS LOR World Base Oil Conference, Londýn, únor 2000.
- Václavičková I., Černý J.: Quality of Industrial Lubricants Based on Hydrocracked Base Oils. 42nd Conference Lubricants, říjen 2009, Rovinj, Chorvatsko.
- Mužiková Z., Černý J.: Možnosti stanovení oxidační stability motorových paliv. Sborník 17. konference Reotrib 2011, Velké Losiny, květen 2011, s. 43.

5. van de Voort F.R., Sedman J., Cocciardi R. A., Pinchuk D.: FTIR Condition Monitoring of In-service Lubricants: Ongoing Developments and Future Perspectives. *Tribology Transaction* 2006, 49(3), s 410.
6. Černý J., Mašek P., Auersvald M., Havlíček V., Krajiček I.: Laboratorní a motorové testy a reálné provozní podmínky motorových olejů. Sborník 11. konference Reotrib 2005, květen 2005, Červenohorské sedlo, s. 80.
7. Černý J.: Životnost motorových olejů Longlife III. Sborník 13. konference Reotrib 2007, květen 2007, Velké Losiny, s. 63.

Summary

*Nadiia Ladyka, Jaroslav Černý
Institute of Chemical Technology, Prague
Department of Petroleum Technology and Alternative
Fuels*

Laboratory testing oxidation stability of turbine oils

The article deals with monitoring of oxidation stability of turbine oils during their use. The possibility of a substitution of commonly used oxidation test RPVOT for another test was examined. The new test should be simpler and less time consuming in comparison with the common RPVOT test. Therefore, the new PetroOxy tester that is usually used to determine the oxidative stability of motor fuels, was chosen. Test conditions allowing shortening of the testing time to approximately one third compared to RPVOT test were selected and tested. Correlation of the results of oxidative stability determination in used and new turbine oils was suggested.