

FTIR 分光法を使用した オンサイトにおけるタービンオイル中の 添加剤消耗の監視

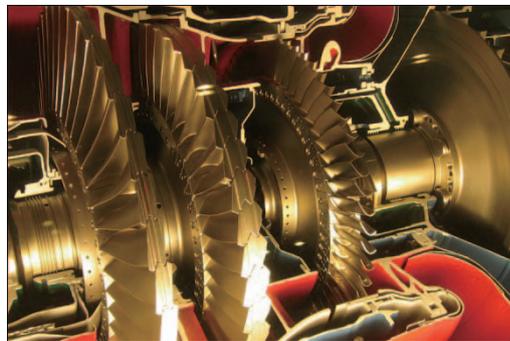
迅速かつ容易な酸化防止剤の測定

アプリケーションノート

著者

Frank Higgins

Agilent Technologies,
Connecticut, USA



要約

Agilent 5500t FTIR 分光光度計は、タービンオイル中のフェノールおよびアミン酸
化防止剤を個別に測定することができます。また、タービン装置を高い信頼性で稼働
させ、不定期なシャットダウンを防止するために、迅速に測定結果が提供されます。
5500t FTIR システムは、フェノールおよびアミン酸化防止剤が、最低の濃度目標に
到達、あるいは到達しつつある時に、事前に設定された警告レベルで警告します。また、
タービンオイルが、オイルの酸化サイクルにおける臨界点に達することを防ぐことに役
立ちます。測定は、迅速かつ容易に、そして、現場で行うことができます。サンプル前
処理、キャリブレーションあるいは、ポルタンメトリシステムで行われている電極保守
が不要になります。



Agilent Technologies

概要

Agilent 5500t FTIR (フーリエ変換赤外) 分光光度計は、コンパクトで、簡便で、手頃な価格のシステムです。また、タービンのような高価な資産のオンサイト分析をリアルタイムで行うことができます。5500t FTIR 分光光度計を用いて、酸化、添加剤濃度および潤滑油中の水分レベルのようなキーパラメータを同時に監視することができます。このアプリケーションノートでは、5500t FTIR 分光光度計を用いて、主要な添加剤の消耗を監視する能力を示す実例を用いて説明します。

タービンオイル中の酸化防止剤

タービンオイル中のフェノールおよびアミン酸化防止剤は、保存剤としての働きがあります。酸化防止剤は、オイルの酸化および有害なワニス沈殿を防ぎます。酸化は、金属面の接触を防ぎ、磨耗から保護するタービンオイルの粘性と湿潤性を急速に失わせません。

酸化は、高温、超高压、せん断条件、水分の存在および金属粒子の組み合わせから生じます。特にガスタービンシステムでは、静電気スパークにより酸化が加速します。酸化防止剤は、これらの分解生成物の形成を抑制します。しかしながら、一度、酸化防止剤が消耗すると、この酸化過程は、指数関数的に加速し、修正措置が不能となる臨界点に達します。5500t FTIR システムは、抗酸化レベルと酸化存在量を測定し、臨界点に達する前に修正措置を確実に実行できるようにします。

Agilent 5500t FTIR を用いたタービンオイル中の酸化防止剤の測定

多くの主要な酸化防止剤は、アミン酸化防止剤と相乗効果のあるフェノール酸化防止剤です。フェノール酸化防止剤が、必要とされるアミン酸化防止剤を保護することを前提としています。アミン酸化防止剤は、酸化サイクルの間、何度も繰り返して再生することができます。このアプリケーションノートの後に説明されているように、これは得られたデータと一致しています。

タービンオイル中のフェノールおよびアミン酸化防止剤は、赤外スペクトルの選択された領域で特徴のある吸光バンドを持っています。それゆえ、FTIR 分光法が ASTM で推奨される測定手法の一つになっています。図 1 は、タービンオイル中のフェノール酸化防止剤の主要な赤外バンドの一つを示します。また、酸化防止剤が消耗する際の時間の関数としてのバンドにおける変化を示します。同様に、図 2 は、タービンオイルが古くなるにつれてアミン酸化防止剤が徐々に消費していることを示します。これらのバンドは、その 2 種類の特徴があるため、指紋バンドとも呼ばれます。このバンドは官能基であり、5500t FTIR 分光光度計のソフトウェアによって自動的に監視されます。

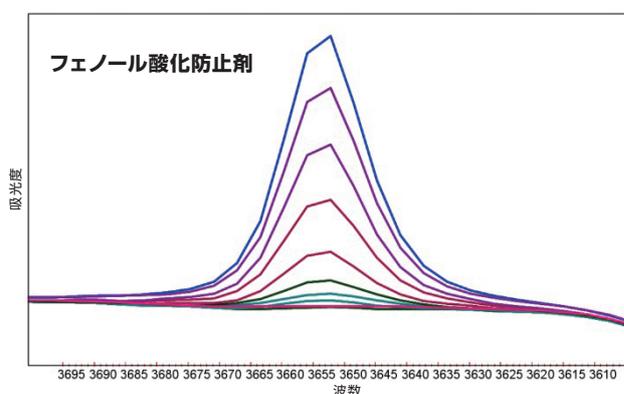


図 1. 時間の関数として消耗しているフェノール酸化防止剤の官能基バンドの FTIR スペクトルの重ね合わせ
最も強いバンド (ライトブルー) は、新しい ISO 32 タービンオイルで、最も弱い吸光度 (薄緑) は、少し酸化が始まっているタービンオイルです。

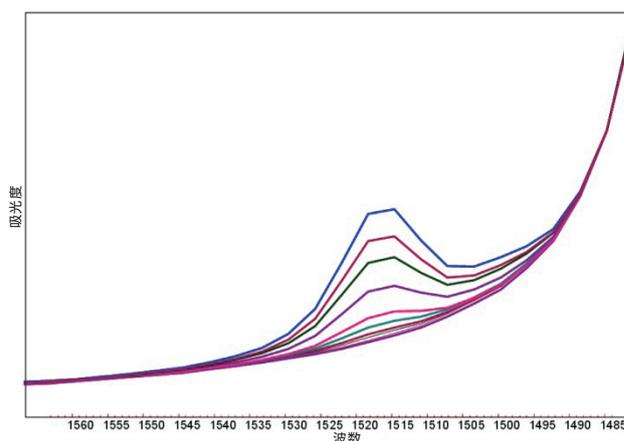


図 2. 時間の関数として消耗しているアミン酸化防止剤の官能基の FTIR スペクトルの重ね合わせ
最も強い吸光度 (赤) は、新しい ISO 32 タービンオイル中のアミン酸化防止剤で、最も弱いバンド (青および緑) は、使用済みのタービンオイルです。

5500t FTIR ソフトウェア (図 3) は、最初の新しいオイルあるいは、リファレンスオイルの FTIR スペクトルを保存します。点検中に使用済みオイルが測定された時には、視覚的にスペクトルが重ね合わされ、リファレンスオイルと比較されます。ユーザーは、各々の添加剤に関連したスペクトル領域の重ね合わせを得ることができます。また、フェノールおよびアミン酸化防止剤に対する重量 % を得ることができます。タービンオイルのメソッドは、酸化試験から設定された酸化とニトロ化の上限パーセントの情報を提供します。5500t FTIR ソフトウェアは、各々の添加剤が、臨界消費点近くになった時に表示される黄色の「高い頻度での監視」警告によってユーザーに知らせることができるようプログラムされています。同様に、赤色の「ただちに交換」警告が、いずれかの添加剤もしくは、臨界閾値に達した水分あるいは酸化のような成分に表示されます。それゆえ、フェノールおよびアミン酸化防止剤の両方が赤色のゾーンにある場合は、酸化についての臨界飽和点に近づいています。酸化と水分 (ppm) が、リファレンスオイルと視覚的に比較できるよう表示されます。

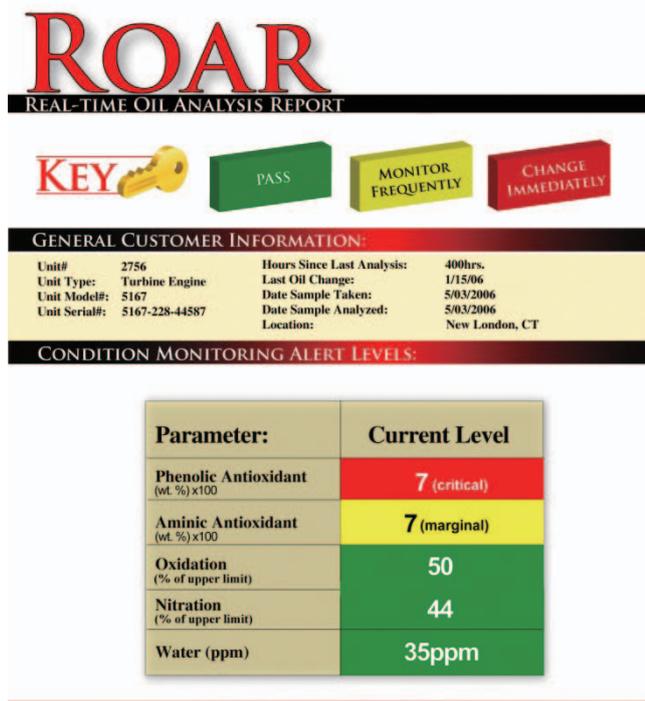


図 3. Agilent 5500t FTIR ソフトウェアは、フェノールおよびアミン酸化防止剤の固有の濃度のほかに、酸化の副生成物および水質汚染のレベルについての重要な情報をユーザーに提示します。

酸化防止剤の消耗と酸化の関係

酸化防止剤と酸化形成の間の実例のほかに、臨界点に達する前に酸化形成を予想し、検出することができる 5500t FTIR システムの能力を示す実例を説明します。酸化触媒として知られている金属の鉄および銅を、蒸気タービンシステムでの 4 ヶ月の点検で使用された Chevron ISO 32 タービンオイル中に添加しました。その鉄と銅の触媒は、固有の熱酸化機構を促進します。また、RPVOT (D2272)、Universal Oxidation Test (D6514 および D5846) および TOST (D943) のようなほとんどの酸化ポテンシャル試験に用いられます。

この混合物を、空気中における大気圧下で、26 日間、135 °C で熱しました。また、少量のオイルサンプルを、2 日から 3 日毎に採取しました。サンプルを、5500t FTIR 分光光度計を用いて分析しました。フェノールおよびアミン酸化防止剤および酸化生成物についてのピーク面積測定を記録し、図 4 に示されるように時間の関数としてプロットしました。

図に示されるように、フェノール酸化防止剤は、比較的短い時間で元の量の約 40 % に減少しました。しかしながら、アミン酸化防止剤は、オイルの寿命に近くなるまで、元の量の約 80 % を維持していることを観測しました。フェノール酸化防止剤の初期における減少のいくらかは、より単純なフェノール酸化防止剤の問題として知られている蒸発に起因しています。アミン酸化防止剤を、3 段階で観測しました。

- 1 段階: アミン酸化防止剤のレベルは、ほとんど一定であり、オイルの有用寿命のほぼ半分の期間まで、このレベルを維持しています。アミン酸化防止剤の初期における増加は、高温運転中に新しいオイルから蒸発する揮発性成分によると思われるため、アミン酸化防止剤の濃度がわずかに増加しています。
- 2 段階: アミン酸化防止剤は、オイルの有用寿命の中間で、約 25 % 急速に減少します。
- 3 段階: フェノールが、元の濃度から 30 % 減少 (70 % 消耗) した後で、アミンが 80 % から 40 % に、急速に低下し始めます。この臨界点では、酸化の過程が、指数数的に加速します。オイルの有用寿命を延ばすために、この段階の前に修正措置を行う必要があります。

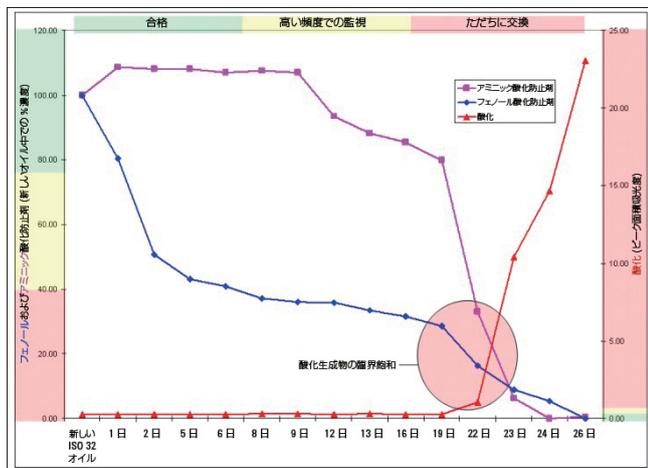


図 4. 熱ストレスを与えて生成した ISO 32 タービンオイルにおける添加剤の減少 (新しいオイルの濃度に対するの相対 %, 左軸) および酸化形成 (右軸) の Agilent 5500t FTIR 分光光度計を用いたトレンド分析

潤滑油の「有用寿命」の測定 – Agilent 5500t FTIR とボルタメトリメソッドの対比

このアプリケーションノートで説明したように、5500t FTIR システムは、各々の酸化防止剤を個別に測定し、また、オイル中の酸化の程度を直接測定することができます。

周期性のボルタンメトリックメソッドは、電解質溶液の正確な量とオイルサンプルの正確な量が混合されているかどうかに影響を受けます。溶液が振とうされると、その時点で酸化防止剤が電解質溶液中に抽出されます。結果を得るには、比較するために新しいオイルのサンプルが必要です。また、使用済みオイルの結果は、重量パーセントのような正確な濃度の代わりに消耗パーセントで示されます。使用済みオイルが、わずかに異なったブランドのオイルと混合された場合には、不正確な結果が生じます。この方法に対するもう一つの欠点は、オイルからの酸化防止剤の抽出が、決して 100 % の効率 (典型的な抽出の効率は、75 % から 95 %) でないため、すべての活性酸化防止剤が測定されないことです。ボルタンメトリックメソッドで必要とされるピペット操作は、高い粘性のオイル、特にギアオイルやグリースに対しては、正確ではありません。酸化を測定するためには、分離した電解質溶液が必要です。また、クランク室あるいはポリオールエステルベースのオイルを分析するためには、さらなる溶液が必要です。ボルタメトリックメソッドは、水分やニトロ化を測定しません。また、EHC 油圧オイルのようなオイル中での汚染物質は、不正確な結果を生じます。しかし、5500t FTIR 分光

光度計は、タービンオイル中の EHC 油圧オイルあるいは、タービンオイル中のギアオイルのような汚染物質の存在を検出することができます。

5500t FTIR システムは、一滴のオイルの原液のみで測定でき、サンプルの前処理が不要です。一方、ボルタメトリックシステムでは、注意深いピペット操作および電解質溶液を用いての抽出ステップが必要です。FTIR システムは、タービン、ギア、油圧およびクランク室のオイル中における重量 % の酸化防止剤の官能基について十分に補正します。金属粒子、水分あるいは、有機塩 (言い換えれば、銅カルボン酸塩のようなイオン化カルボキシル基) は、5500t FTIR システムを用いた酸化防止剤測定では、干渉を起こしません。5500t FTIR システムは、実際的には、学習カーブが不要であり、保守が不要となるだけでなく、特別な化学薬品あるいは酸化防止剤用の試薬が不要となります。5500t FTIR を用いて、酸化防止剤を個別に監視できることから、再添加を注意深く制御し、監視することができます。充填、抜き取りおよび供給、ろ過および脱水の有効性を監視することもできます。ブランドの異なったオイルを混合することは勧められませんが、フェノールおよびアミン酸化防止剤の重量 % は、たとえ鉱油のベースストックが混合された場合でも正確に測定されます。

結論

Agilent 5500t FTIR 分光光度計は、タービンオイル中のフェノールおよびアミン酸化防止剤を個別に測定することができます。また、タービン装置を高い信頼性で稼働させ、不定期なシャットダウンを防止するために、迅速に測定結果が提供されます。5500t FTIR システムは、フェノールおよびアミン酸化防止剤が、最低の濃度目標に到達、あるいは到達しつつある時に、事前に設定された警告レベルで警告します。また、タービンオイルが、オイルの酸化サイクルにおける臨界点に達することを防ぐことに役立ちます。FTIR 分光法によるタービンオイル中の添加物測定的能力により、サンプル前処理、キャリブレーションおよびボルタメトリックシステムで行われている電極保守で発生する、他の測定法に関連する問題が排除されます。FTIR 分光法による測定は、電極を用いた酸化防止剤監視装置よりも高速です。また、作業者の熟練度および装置の運転状況の影響を最小限に抑えます。重要なことは、現場で酸化防止剤のレベルを測定する FTIR の能力により、従来のオイル分析ラボに送られて分析されるサンプルに比べて、便利な結果を迅速に数多く得られることです。

本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。

www.agilent.com/chem/jp

アジレント・テクノロジー株式会社
© Agilent Technologies, Inc., 2008–2011
Published May 1, 2011
Publication Number 5990-7801JAJP



Agilent Technologies