

DYNAMICS OF OIL OXIDATION IN BI-FUEL ENGINE (PETROL + LPG) ON THE GROUNDS OF IR SPECTRUM

Artur Maciąg, Wiesław Olszewski

Radom Technical University Institute of Maintenance of Vehicles and Machines
Al. Chrobrego 45, 26-600 Radom, Poland
tel.: +48 3617642, fax: +48 3617644
e-mail: iepim@pr.radom.pl

Abstract

During oil running in engine proceed in it negative chemical and physical processes named oil deterioration as a result conduct to replace motor oil. This process is caused by oil contamination; wear and tear improvements of oil and termooxidation. Result of these changes is characteristic signals corresponding with specified wavelength in absorption spectrum IR. Analysis of these spectrums gives essential information concerning dynamics of deterioration oil process in engine.

Results measurement of total absorbance in IR spectral range in LOTOS SYNTETIC SAE 5W/40 API SJ/CF/EC oil sampled during running from a personal car in range 0-32 tys. km was presented in this article. Additional analysis is subjected an examination in a band 1828–1516 cm^{-1} because in this band absorb mainly oxygen groups (hydroxyl, ketone, aldehyde, carboxyl, ether, ester) which are formatted resulting oxidation oil during running. As a result of our tests it was stated high correlation total absorbance in bands 1828-1516 cm^{-1} , 1748-1712 cm^{-1} , 1656-1596 cm^{-1} , 1600-1556 cm^{-1} with period time of the oil and chosen normative parameters for example TBN. It was also stated occurrence three periods of different growth dynamics of oxygen compounds concentration in oil testifying to ageing process in it.

Keywords: motor oil, maintenance, termooxidation, IR spectrum, TBN

DYNAMIKA UTLENIANIA OLEJU W SILNIKU ZASILANYM DWUPALIOWO (BENZYNA + LPG) NA PODSTAWIE WIDM IR

Streszczenie

Podczas pracy oleju smarowego w silniku spalinowym zachodzą w nim negatywne procesy chemiczne i fizyczne, które nazywane są ogólnie starzeniem i które w konsekwencji prowadzą do konieczności wymiany oleju smarowego. Czynniki powodujące ten proces to zanieczyszczenie oleju, zużywanie się dodatków uszlachetniających olej oraz termooksydacja. Efektem tych zmian w strukturze oleju silnikowego, są charakterystyczne sygnały odpowiadające określonym długościom fal w widmach absorbcyjnych w zakresie promieniowania podczerwonego (IR). Analiza tych widm może dostarczyć istotnych informacji dotyczących dynamiki procesu starzenia. W konsekwencji może być skuteczną metodą pozwalającą ustalić optymalny czas pracy oleju w silniku spalinowym.

W referacie przedstawiono wyniki pomiarów absorbancji całkowitej w zakresie promieniowania IR w próbkach oleju LOTOS SYNTETIC SAE 5W/40 API SJ/CF/EC pobranych w czasie eksploatacji silnika samochodu osobowego w przedziale 0-32 tys. km. Szerszej analizie poddano widmo w zakresie promieniowania 1828-1516 cm^{-1} gdyż w tym paśmie absorbują głównie grupy tlenowe (hydroksylowe, aldehydowe, karboksylowe, eterowe, estrowe) powstające w wyniku procesów utleniania oleju w czasie eksploatacji. W przeprowadzonych badaniach stwierdzono bardzo wysoką korelację liniową całkowitej absorbancji w pasmach 1828-1516 cm^{-1} , 1748-1712 cm^{-1} , 1656-1596 cm^{-1} , 1600-1556 cm^{-1} z czasem pracy oleju oraz niektórymi badanymi parametrami normatywnymi np. liczbą zasadową, a także występowanie trzech różnych okresów charakteryzujące się różną dynamiką wzrostu stężenia związków tlenowych w oleju świadczących o postępującym procesie starzenia oleju smarowego.

Słowa kluczowe: olej silnikowy, eksploatacja, termooksydacja, widmo IR, liczba zasadowa

1. Wstęp

Od wielu lat prowadzone są badania ukierunkowane na opracowanie prostych a zarazem obiektywnych wskaźników stanu „zestarzenia” eksploatacyjnego olejów smarowych w tym olejów

silnikowych. W takim charakterze próbuje się wykorzystać między innymi pomiary absorbancji w określonych pasmach widma w zakresie promieniowania podczerwonego (IR). Podstawową przesłanką merytoryczną uzasadniającą takie działanie jest fakt, że w czasie eksploatacji oleju silnikowego i każdego innego oleju smarowego inhibitowanego, zarówno mineralnego jak i syntetycznego następuje szybki zanik pasm absorbcyjnych charakterystycznych dla dodatków uszlachetniających obecnych w olejach nieeksploatowanych tzw. świeżych oraz stopniowy wzrost intensywności pasm odpowiadających przyrostowi koncentracji w oleju zanieczyszczeń (np. paliwo, woda) oraz produktów degradacji termooksydacyjnej oleju. A zatem zmiany absorbancji w określonych pasmach widma w podczerwieni (IR) w funkcji czasu eksploatacji oleju silnikowego mogłyby być wskaźnikami jego stopnia zesterzenia mieszczącymi się w grupie wskaźników obiektywnych systemów diagnostycznych, dających informacje o aktualnym stanie jakości oleju silnikowego w eksploatacji. To z kolei pozwoliłoby prognozować stany przyszłe w tym stan graniczny do wymiany

2. Przedmiot, zakres i cel badań

Przedmiotem obecnego etapu badań był syntetyczny olej silnikowy LOTOS-SYNTETIC SAE 5W/40 API SJ/CF pobierany systematycznie z silnika (silnik OHC poj. 1,5 dm³ zasilany dwupaliwowo: benzyna - LPG) samochodu osobowego NEXIA eksploatowanego intensywnie w warunkach jazdy międzymiejskiej, średnio 2500 km miesięcznie. Eksploatacja samochodu zasilanego benzyną stanowiła 20% ogólnego przebiegu¹. Próbkę oleju z silnika w ilości 0,2 dm³ pobierane były z przebiegu od 0 do 32978 km. W stosunku do zaleceń producenta samochodu czas pomiędzy kolejnymi wymianami oleju został wydłużony ponad trzykrotnie (zalecana wymiana co 10000 km).

Szczegółowe dane dotyczące warunków badań, to jest między innymi zasad eksploatacji samochodu, sposobu pobierania próbek oleju, metod pomiaru własności fizykochemicznych i tribologicznych (jest to jedna z własności użytkowych) przy tarciu w warunkach smarowania granicznego przedstawione są w materiałach źródłowych jakimi są sprawozdania z prac badawczych Politechniki Radomskiej [1 - 3].

Celem zasadniczym prowadzonych od kilku lat badań jest opracowanie systemu diagnozowania stanu jakości oleju silnikowego w czasie eksploatacji w silniku spalinowym. Natomiast jednym z celów cząstkowych niezbędnych do zrealizowania celu zasadniczego jest uzyskanie danych o zmianach własności fizykochemicznych oleju silnikowego w wydłużonym w stosunku do zaleceń producenta samochodu przebiegu oleju. Istotnymi w tym przypadku są informacje o dynamice zmian wybranych parametrów oceny stanu jakości oleju silnikowego a wśród nich absorbancji promieniowania w podczerwieni (IR) w pasmach charakterystycznych dla produktów degradacji termooksydacyjnej.

3. Wyniki analizy widm w podczerwieni (IR)

Globalne zmiany starzeniowe zachodzące w badanych olejach w czasie eksploatacji odzwierciedlać mogą widma w zakresie promieniowania podczerwonego (IR) [4].

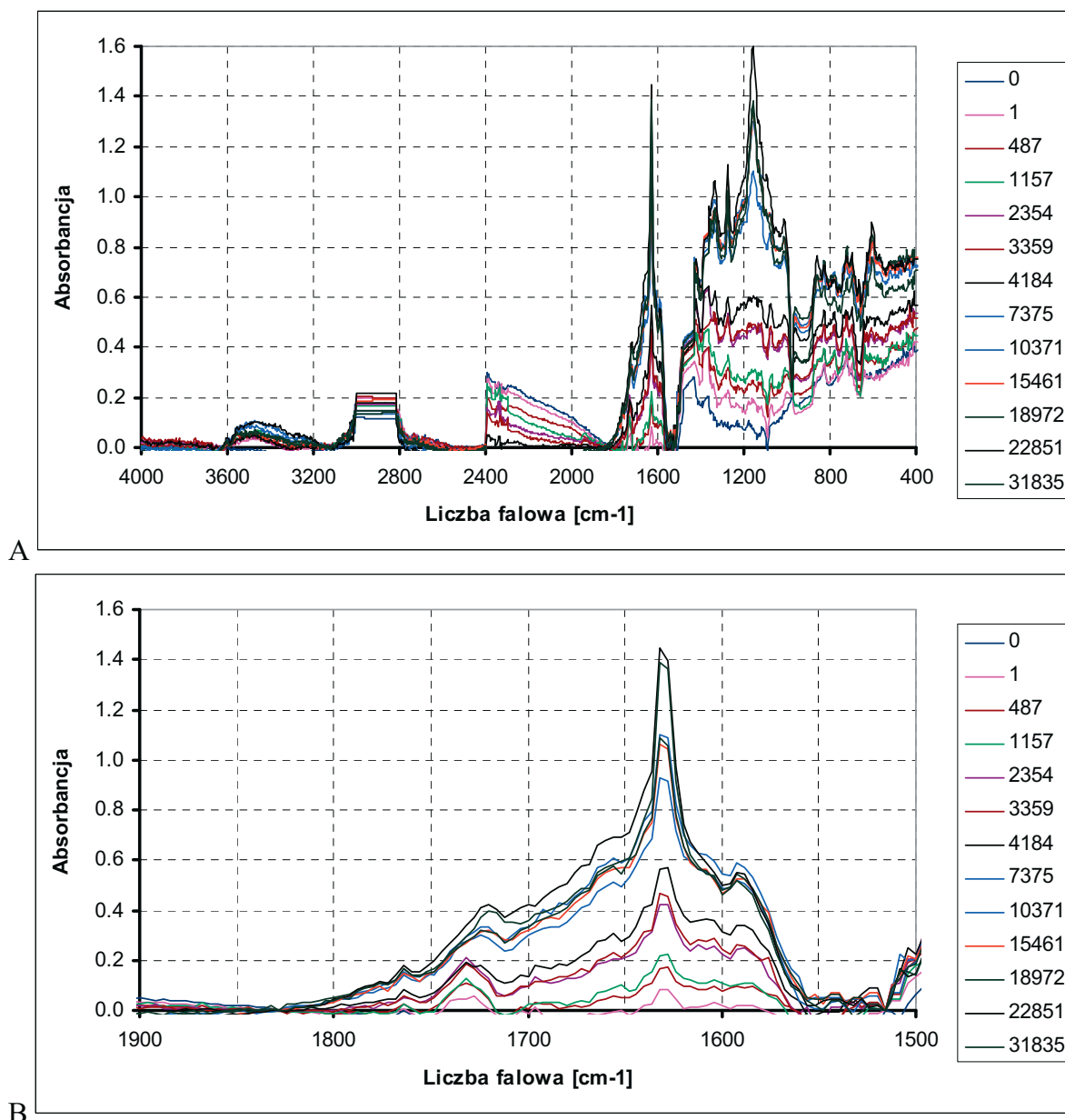
W czasie eksploatacji następuje bowiem stopniowy zanik pasm absorbcyjnych charakterystycznych dla dodatków (np. dyspergator: 1706 cm⁻¹ i słabe pasmo 1702 cm⁻¹, detergent: 1200 - 1123 cm⁻¹ i 1050 cm⁻¹, modyfikator lepkości - polimetakrylan 1747 cm⁻¹, dialkiloditiofosforan cynku ZnDDP: 976 cm⁻¹ i 668 cm⁻¹) oraz stopniowy wzrost intensywności pasm odpowiadających produktom degradacji termooksydacyjnej oleju.

¹ Z uwagi na fakt, że badania prowadzone były na samochodzie prywatnym na koszt własny kierownika pracy badawczej (koszty paliwa, itd.) przyjęto, że 80% ogólnego przebiegu w teście eksperymentalnym odbywało się przy zasilaniu silnika LPG a 20% benzyną. Dodatkowo trzeba zaznaczyć, że konstrukcja układu zasilania dwupaliwowego powoduje, że każde uruchomienie silnika odbywa się na benzynie po czym po przekroczeniu 1500 obr/min następuje automatyczne przełączenie na zasilanie LPG.

W celu uzyskania bliższych informacji na ten temat zarejestrowano widma różnicowe IR (względem oleju świeżego) badanych próbek przy następujących parametrach:

- zakres: $4000-400\text{ cm}^{-1}$,
- grubość warstwy: $0,117\text{ mm}$
- odnośnik: świeży olej LOTOS SYNTETIC SAE 5W/40 API SJ/CF/EC z tej samej partii produkcyjnej co olej eksploatowany
- rozdzielczość: 4 cm^{-1}

Absorbancję promieniowania IR dla serii próbek z badan testowych przedstawiono na Rys. 1.



Rys. 1 Absorbancja promieniowania w próbkach oleju z eksploatacji: A - w całym zakresie, B - szerokie pasmo tlenowe
 Fig. 1. IR absorbance in used oil samples

Szerszej analizie poddano widmo w zakresie $1828-1516\text{ cm}^{-1}$. W paśmie tym absorbują związki tlenowe zawierające grupę karbonylową $C=O$ (aldehydy, ketony, kwasy, estry, etery itp.) Pasma absorbcyjne w pozostałym zakresie widma są superpozycją absorbancji produktów utleniania, rozkładu dodatków uszlachetniających, produktów ich destrukcji.

Z uwagi na fakt, że widma olejów z eksploatacji są obarczone wysokim poziomem tła wynikającego z zawartości w oleju zanieczyszczeń, przeliczono zarejestrowane widma na linię

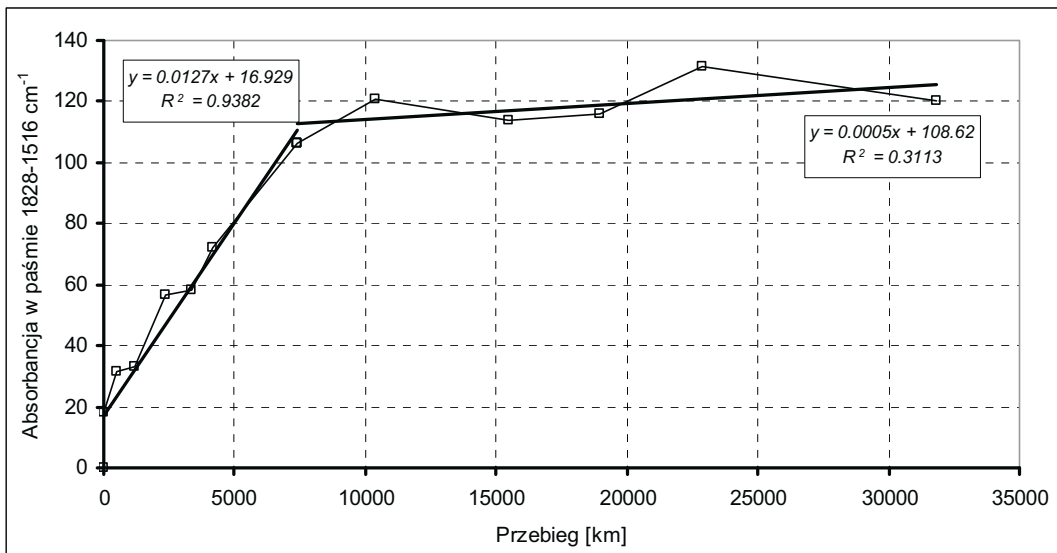
bazową wg punktów: 4000, 3652, 3296, 3120, 2996, 2816, 2752, 2200, 1952, 1828, 1708, 1596, 1548, 1516, 1475, 1432, 1300, 975, 656, 400 cm^{-1} .

Przeliczone widma scałkowano numerycznie w pasmach:

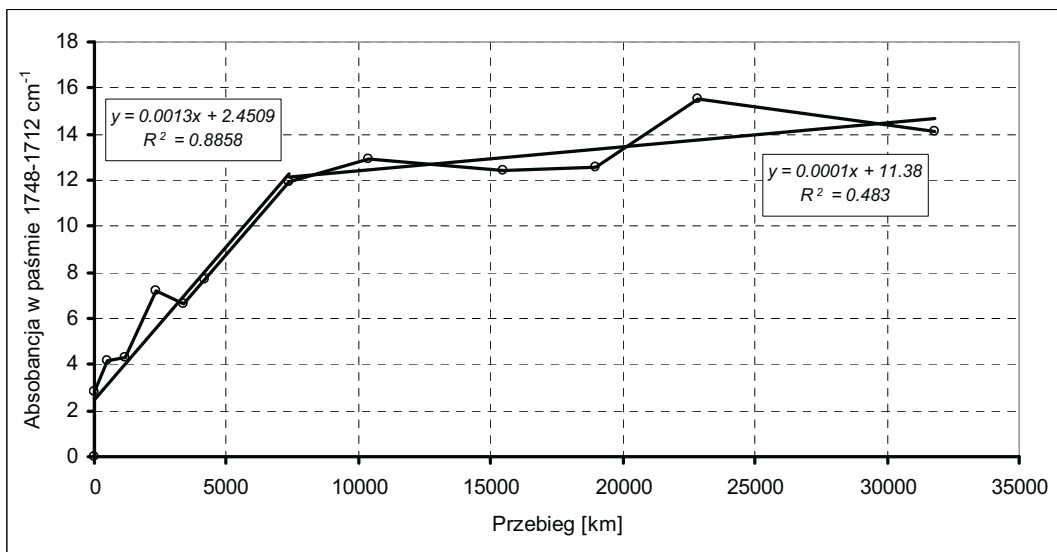
1828-1516 cm^{-1} ,
 1748-1712 cm^{-1} ,
 1656-1596 cm^{-1} ,
 1600-1556 cm^{-1} .

Tak otrzymana powierzchnia pod krzywą absorbancji obrazuje energię promieniowania zaabsorbowaną w poszczególnych pasmach, a ta jest proporcjonalna do ilości grup funkcyjnych zawierających tlen w cząsteczkach związków chemicznych w oleju silnikowym. Takie związki chemiczne powstają w wyniku procesu termooksydacji oleju, który jest podstawową składową procesu starzenia.

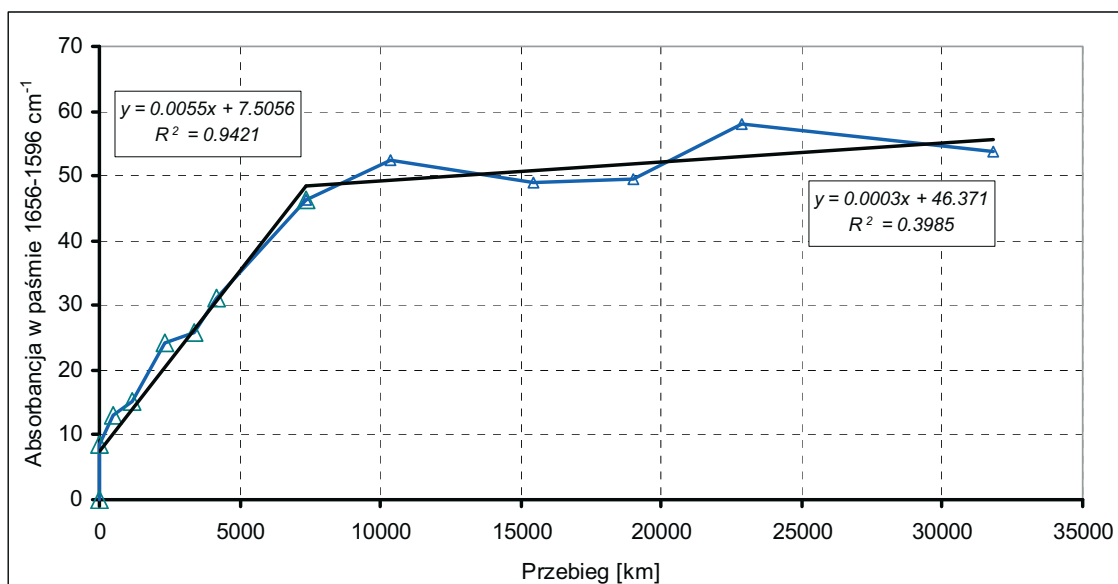
Na Rys. 2-5 przedstawiono zmiany absorbancji promieniowania w zakresie podczerwieni (IR) w pasmach odpowiednio: 1828-1516 cm^{-1} , 1748-1712 cm^{-1} , 1656-1596 cm^{-1} , 1600-1556 cm^{-1} [5, 6, 7].



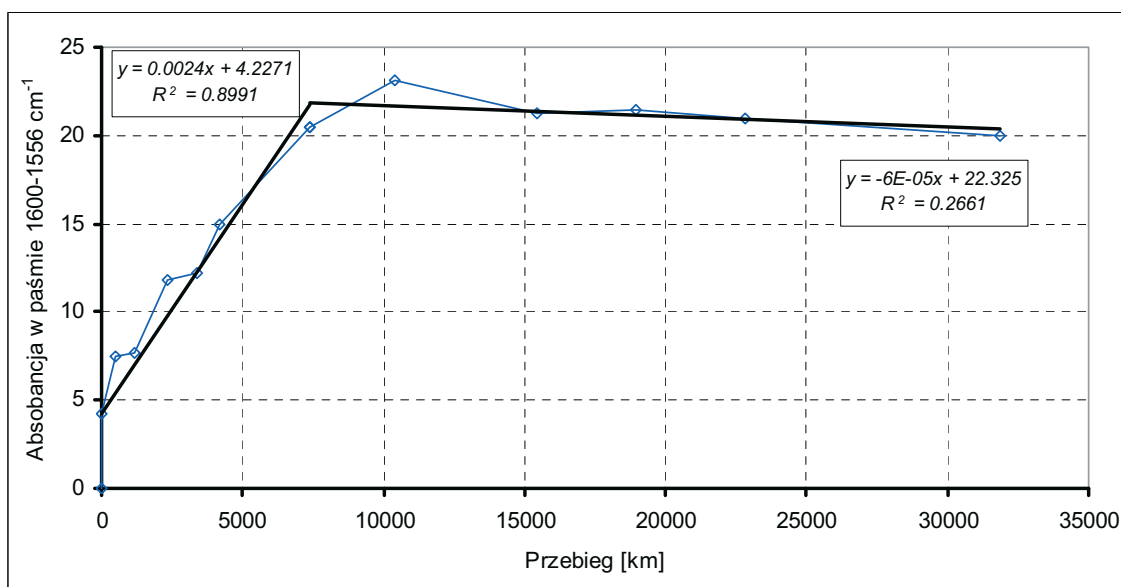
Rys. 2. Zmiany absorbancji promieniowania IR w paśmie 1828-1516 cm^{-1} w funkcji przebiegu oleju
 Fig. 2. Changes of IR absorbance in band 1828-1516 cm^{-1} as a function of oil run



Rys. 3. Zmiany absorbancji promieniowania IR w paśmie 1748-1712 cm^{-1} w funkcji przebiegu oleju
 Fig. 3. Changes of IR absorbance in band 1748-1712 cm^{-1} as a function of oil run



Rys. 4. Zmiany absorancji promieniowania IR w paśmie 1656-1596 cm⁻¹ w funkcji przebiegu oleju
 Fig. 4. Changes of IR absorbance in band 1656-1596 cm⁻¹ as a function of oil run

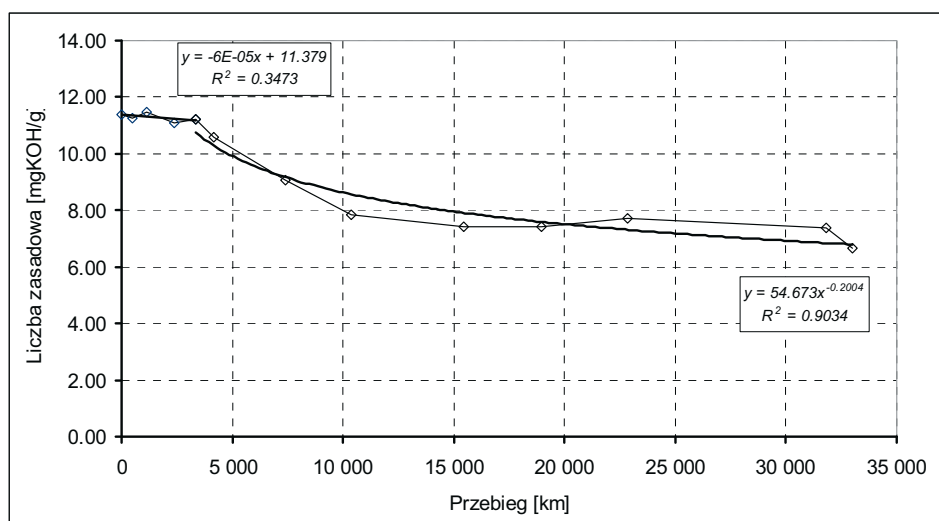


Rys. 5. Zmiany absorancji promieniowania IR w paśmie 1600-1556 cm⁻¹ w funkcji przebiegu oleju
 Fig. 5. Changes of IR absorbance in band 1600-1556 cm⁻¹ as a function of oil run

Analizując prezentowane widma IR należy przede wszystkim zauważyć występowanie dwóch przedziałów czasu pracy oleju o różnej dynamice zmian absorancji. Okres pierwszy obejmujący przebieg oleju od 0 do około 7400 km charakteryzuje się dużą szybkością procesu powstawania produktów utleniania oleju - ogólnie procesu starzenia o czym świadczy kąt nachylenia prostej opisującej zmiany absorancji w tym przedziale. W dalszym czasie eksploatacji obserwuje się znaczne zmniejszenie dynamiki wzrostu absorancji w paśmie tlenowym oraz praktycznie brak korelacji zmiany absorancji z czasem pracy oleju (kwadrat współczynnika korelacji < 0,5). Spadek dynamiki przyrostu absorancji w pasmach tlenowych częściowo można tłumaczyć superpozycją absorancji produktów utleniania i zmniejszającej się absorancji wynikającej z wypracowywania dodatków funkcyjnych z oleju. Widać to szczególnie w paśmie 1600-1556 cm⁻¹, gdzie po początkowym intensywnym wzroście absorancji w drugim przedziale następuje powolny jej spadek. Jednak badania własności eksploatacyjnych oleju (własności tribologiczne, własności normatywne) nie radziej wykluczają przypuszczenie o wypracowywaniu dodatków funkcyjnych

z oleju. Zmiany te można raczej tłumaczyć zmianą dynamiki procesów termooksydacyjnych w oleju, a szczegółowe wyjaśnienie występowania w widmie IR w badanym okresie czasu pracy oleju, dwóch przedziałów różniących się dynamiką zmian absorbancji wymaga dalszych badań. Tym bardziej, że w przypadku zmian parametrów normatywnych powszechnie stosowanych w systemach diagnostycznych stanu oleju w eksploatacji jak np. lepkość, zawartość zanieczyszczeń w oleju, temperatura zapłonu itp. takie charakterystyki nie są rejestrowane. Jedynie w przypadku liczby zasadowej (LZ), która pośrednio informuje o głębokości procesu termooksydacji oleju występują także trzy przedziały czasu pracy oleju o różnej dynamice zmian. Jednak zmiany absorbancji na widmie IR w pasmach tlenowych nie przekładają się bezpośrednio na zmiany wartości liczby zasadowej (LZ) - Rys. 5.

Liczba zasadowa (LZ) w początkowym okresie (do około 4000 km) utrzymuje się na poziomie 11.5 mg KOH/g, co świadczy o braku w oleju kwasowych produktów utleniania bazy olejowej. W dalszej eksploatacji wartość liczby zasadowej systematycznie maleje, co świadczy o postępującym procesie utleniania bazy olejowej i wzroście koncentracji kwasowych produktów ulegających neutralizacji.

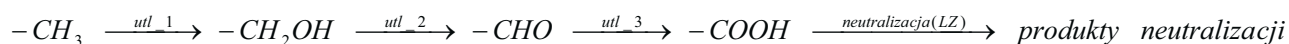


Rys. 6. Zmiany wartości liczby zasadowej w funkcji przebiegu oleju
Fig. 6. Changes of the basic number as a function of oil run

Występowanie dwóch przedziałów różniących się dynamiką zmian mierzonego parametru świadczy, że procesy termooksydacji oleju w czasie eksploatacji przebiegają według różnych mechanizmów. Początkowy brak zmian LZ można próbować wyjaśnić co najmniej dwoma przyczynami:

1. w początkowym okresie procesy utleniania są silnie hamowane przez inhibitory utleniania zawarte w oleju i dopiero po przekroczeniu „masy krytycznej” następuje wzrost koncentracji kwasowych produktów utleniania,
2. możliwe też jest, że w początkowym okresie eksploatacji poli- α -olefiny ulegają przemianom oksydacyjnym, w wyniku których następuje fragmentacja i rozgałęzienie łańcuchów węglowych oraz w mniejszym stopniu tworzenie się aldehydów i ketonów. Dopiero w kolejnych etapach produkty te ulegają utlenieniu do kwasów karboksylowych [7].

Taki przebieg zmian może wskazywać, że w początkowym okresie eksploatacji w łańcuchu reakcji termooksydacji oleju:



dominują reakcje utleniania do alkoholi i aldehydów, a dalej następuje stan równowagi pomiędzy reakcjami utleniania kwasów karboksylowych i ich neutralizacją przez związki z rezerwy

alkalicznej oleju (LZ). Nie można wykluczyć przypuszczenia, że produkty neutralizacji mogą przejawiać działanie inhibujące dynamikę procesów utleniania co mogłoby wyjaśniać zmniejszenie dynamiki wzrostu stężenia tlenowych produktów starzenia oleju.

Ocena stanu jakości eksploatowanego oleju za pomocą pomiaru parametrów normatywnych w tym przypadku liczby zasadowej wykazałaby, że olej silnikowy jest „jeszcze dobry” z punktu widzenia spełniania przez niego funkcji w silniku. Tymczasem analiza widma IR wskaże, że olej nie powinien być dalej eksploatowany.

Ten przykład wyraźnie pokazuje jak ryzykowne jest podejmowanie decyzji o czasie pracy oleju w silniku na podstawie pomiarów parametrów normatywnych, co w warunkach eksploatacyjnych jest postępowaniem zgoła powszechnym.

4. Wnioski

1. Analiza widm absorbcyjnych promieniowania IR w pasmach tlenowych daje więcej informacji na temat dynamiki zmian termooksydacyjnych oleju w czasie eksploatacji niż pomiar parametrów normatywnych np. liczby zasadowej.
2. W czasie eksploatacji oleju silnikowego w początkowym okresie występują intensywne procesy termooksydacyjne, które ulegają znacznemu spowolnieniu po około 7500 km eksploatacji w silniku zasilanym dwupaliwowo (benzyna + LPG).
3. Pomiar absorbancji promieniowania w podczerwieni (IR) może być parametrem diagnostycznym z grupy wskaźników obiektywnych o ile zostaną określone wartości graniczne zmian, kwalifikujące olej do wymiany. Wymaga to dalszych badań, ale ponad wszelką wątpliwość kierunek poszukiwań jest właściwy. W praktyce można sobie wyobrazić (co technicznie nie jest trudne) zainstalowanie w układzie smarowania silnika sondy IR, która będzie rejestrować widmo, analizować, a wyniki przekazywać w systemie np. EOBD.

Literatura

- [1] Olszewski, W., Maciąg, A., i in., *Badanie wpływu stopnia przepracowania syntetycznego oleju silnikowego na parametry tarcia*, Praca własna Nr 1919/07/B, Politechnika Radomska 2001.
- [2] Olszewski, W., Maciąg, A., i in., *Badanie właściwości tribologicznych olejów silnikowych z eksploatacji w warunkach zmiennych wymuszeń*, Praca własna Nr 1979/07/B, Politechnika Radomska 2002.
- [3] Olszewski, W., Maciąg, A., i in., *Badanie właściwości tribologicznych olejów silnikowych z eksploatacji w warunkach zmiennych wymuszeń*, Praca statutowa Nr 1973/24/P, Politechnika Radomska 2003.
- [4] Praca zbiorowa pod redakcją Zielińskiego, W., *Metody spektroskopowe i ich zastosowanie do identyfikacji związków organicznych*, WNT, Warszawa 1995.
- [5] Olszewski, W., Maciąg, A., i in., *Badanie wpływu rodzaju paliwa na własności tribologiczne olejów silnikowych z eksploatacji w warunkach zmiennych wymuszeń*, Praca statutowa Nr 2137/24/P, Etap I, Politechnika Radomska 2004.
- [6] Olszewski, W., Maciąg, A., i in., *Badanie wpływu rodzaju paliwa na własności tribologiczne olejów silnikowych z eksploatacji w warunkach zmiennych wymuszeń*, Praca statutowa Nr 2137/24/P, Etap II, Politechnika Radomska 2005.
- [7] Makowska, M., Grądkowski, M., *Przemiany chemiczne poli- α -olefin (PAO) w warunkach tarcia*, Problemy eksploatacji, Nr 52, s. 203-212, 2004/1.

