2312 タービン油の酸化過程とメンブランパッチの色との関係

Relationship between the oxidation process of the turbine oil and the membrane patch color

本田知己・福井大
Tomomi Honda, University of Fukui

今 智彦・福井大
Tomohiko Kon, University of Fukui

佐々木徹・メインテックコンサルタント
Akira Sasaki, Maintek Consultant

Key Words: *membrane patch, oxidation product, oxidation degradation, colorimetric analysis, proactive maintenance*

In recent years, oxidation degradation of the turbine basis oil becomes a serious problem in combined cycle power plant. It is important to detect a sign of oxidation degradation from early stage of degradation for degradation diagnosis method and deal to prevent this problem. In this laboratory, new deterioration diagnosis method for lubricating oils by the colorimetric analysis of membrane patches was developed. In the previous study, the oxidized turbine oils were investigated to clarify the relationship between oxidation process of the turbine oil with additives and change of color of membrane patches. In this study, we investigated the relationship between the oxidation process of the turbine oil without additives and the membrane patch color, and we discussed the influence of oxidation process of hydrocarbon on color of membrane patches.

1. 諸言

近年、コンバインドサイクル発電でタービン油の酸化生成物による故障が問題視されている。これらのトラブルを未然に防ぐためには、潤滑油の劣化診断によって劣化初期段階から酸化の兆候を検知し対処することが重要である。そこで、本研究室では、メンブランパッチの色を用いた新しい潤滑油劣化診断システムの開発を行ってきた。現在までの研究の中で、実機で使用する潤滑油を想定し、添加剤が配合されている潤滑油を実験室的手法で酸化させ、その酸化過程とメンブランパッチの色との関係を明らかにした⁽¹⁾。本研究では、潤滑油の酸化という現象の起源に立ち返り、添加剤を含まないタービン油の基油の酸化過程を詳細に調べ、それがメンブランパッチの色に及ぼす影響を調べた。

2. 試験装置および試料油

2-1 ろ過装置およびろ過方法

ろ過装置は防塵用蓋、シリンダ、フラスコ、真空ポンプから構成される。シリンダとフラスコの間に孔径 $0.8 \mu\text{m}$ のメンブランフィルタを取り付け、試料油 25 ml をシリンダに注入し、真空ポンプを使用して真空引きを行い、試料油をメンブランフィルタでろ過した。その後、色の付いたメンブランフィルタ (ここでは、メンブランパッチと呼ぶ) の油分を石油エーテルで除去し、乾燥させた。

2-2 試料油

試料油はタービン油の基油であり、回転圧力容器酸化安定度試験法(RPVOT: Rotary pressure vessel oxidation test)により酸化させた酸化油である。RPVOT 試験機の概略を Fig.1 に示す。ここでは、銅コイルから析出する酸化銅がメンブランパッチの色に影響を与えるのを避けるため銅コイルを使用しなかった。低下圧力を任意に変更することにより段階的に酸化した試料油を作製した。

2-3 色相判別装置(CPA)

メンブランパッチの色を定量的に測定するために、本研究室で開発された色相判別装置(CPA: Colorimetric patch analyzer)を用いた。CPA はメンブランパッチに白色光を投射し、その反射光と透過光からメンブランパッチの色(RGB 値、最大色差 ΔE_{RGB})を測定する装置であり、これらのパラメータを利用して潤滑油の酸化状態を判断した。反射光の測定では、メンブランパッチ表面に補足された汚染物の色情報に限られる。今回の試験ではメンブランパッチ内部で補足された汚染物の色情報を得るために透過光を用いて測定を行った。

Fig.1 RPVOT Tester

2-4 色パラメータ (RGB 値, 最大色差, ΔE_{RGB})

RGB 値は R(Red), G(Green), B(blue)をそれぞれ 0 から 255 までの 256 階調に表され、白が(255,255,255)、黒が(0,0,0)である。最大色差(MCD)は RGB 値の 2 色間の色差の最大値であり、潤滑油の劣化要因の特定に用いられる。 ΔE_{RGB} は RGB 値の 3 次元上での白からの距離であり、式 (1) で表される。 ΔE_{RGB} は主に潤滑油の劣化度を測定するのに用いられる。

$$\Delta E_{\text{RGB}} = \sqrt{(255-R)^2 + (255-G)^2 + (255-B)^2} \quad (1)$$

3. 実験結果および考察

3-1 メンブランパッチの色パラメータ

メンブランパッチの外観及び低下圧力と RGB 値の関係を Fig. 2 に示す。メンブランパッチの RGB 値は低下圧力の増加に伴い一様に減少した。また、B 値は劣化初期段階である 1 PSI から大きく減少した。これは、基油に添加剤が配合されていないため酸化安定性が低いことが原因と考えられる。また、メンブランパッチの色は、低下圧力 1, 3 PSI では黄色系の色に着色し、低下圧力の増加に伴い茶系色に濃色化した。そこで、炭化水素の酸化過程とメンブランパッチの色との関係を調べるため、赤外分光分析を行った。

3-2 酸化生成物と色パラメータの関係

酸化生成物に特有のピークが見られる $1800 \text{ cm}^{-1} \sim 1650 \text{ cm}^{-1}$ を拡大した赤外分光分析の結果を Fig. 3 に示す。また、 ΔE_{RGB} と酸化生成物のピークとの関係を Fig. 4 に示す。Fig. 3 から、低下圧力の増加に伴い、カルボン酸やケトンなどの酸化生成物が持つカルボニル基 - C(=O) - の波数である

1720 cm^{-1} 付近のピーク強度が増加していることがわかる。しかしながら、低下圧力の増加に伴い、カルボニル基のピークが低波数側にシフトしている。過去の研究において、炭化水素系潤滑油における酸化反応においてケトンやアルデヒドが生成され、それがさらに酸化することでカルボン酸が生成されることがわかっている。また、カルボニル基を持つ有機化合物の吸収帯の強度は、カルボン酸>エステル>ケトン $\approx$ アルデヒド $\approx$ アミドといわれている⁽²⁾。カルボン酸の生成に伴い O - H 伸縮振動のピークが増加することから O - H 伸縮振動の吸収帯を併せて調べた。1 PSI では 3400 cm^{-1} 付近の O - H 伸縮振動の吸光度は酸化前とほぼ変わらないが、3 PSI 以降は低下圧力の増加に伴い吸光度が増加していた。このことから、酸化初期では酸化生成物としてケトンやアルデヒドが生成され、1720 cm^{-1} 付近の吸光度が増加したと考えられる。その後酸化の進行とともに強度の強いカルボン酸の生成により 1710 cm^{-1} 付近の吸光度が増加するため、カルボニル基のピークが低波数側にシフトしたと考えられる。これと同様に、 ΔE_{RGB} も圧力低下の増加に伴って増加した。

Steven らの研究では、炭化水素のモデルとして n-ヘキサデカンを用いて酸化過程を調べ、過去の炭化水素の酸化過程の研究と比較して酸化過程を Fig. 5 のように結論づけている⁽³⁾。酸化過程の第一段階でパラフィンが酸化し、1 次生成物としてアルキルハイドロパーオキシド(ROOH)が生成される。しかし、アルキルハイドロパーオキシドは過酷な条件下ではすばやく分解され、アルコキシラジカル($\text{RO}\cdot$)やパーオキシラジカル($\text{ROO}\cdot$)を生成する。パーオキシラジカル($\text{ROO}\cdot$)は分子内水素引き反応によってハイドロパーオキシケトン(ROOH)を生成する。ハイドロパーオキシケトン(ROOH)はカルボニル基をもつ過酸化物である。またアルコキシラジカル($\text{RO}\cdot$)は水素引き反応によりアルコールを生成する。酸化過程の第二段階では、2 次生成物としてカルボン酸が生成される。カルボン酸の生成過程は、ハイドロパーオキシケトンの分解やアルデヒドの酸化である。ハイドロパーオキシケトンは α 、 γ 開裂により、カルボン酸とケトンに分解されることが知られている⁽⁴⁾。またアルデヒドはアルコキシラジカル($\text{RO}\cdot$)の β 切断により生成されるが、アルデヒドは過酷な条件下ではすぐにカルボン酸に酸化される。その後、カルボン酸とアルコールの反応によりエステルが生成される。Steven らは、このような過程でパラフィンの酸化が進行すると考察した。以上の先行研究より、Fig. 3 の分析結果において初期に上昇する 1720 cm^{-1} 付近にピークを示す生成物はケトンであり、1710 cm^{-1} 付近にピークを示す生成物はカルボン酸であると考えられる。このことから、酸化初期では過酸化物が捕捉されている可能性があり、過酸化物の生成割合に基づく潤滑油の劣化診断を、メンブランパッチの色により簡便かつその場で行える可能性が示された。

4. 結言

- (1) 添加剤を含まないタービン油基油の酸化において、低下圧力の増加に伴いメンブランパッチの色は茶系色に濃色化した。
- (2) 基油の酸化過程の違いをメンブランパッチの色の違いとして捉えることができた。

参考文献

- (1) 田中清隆, 他: メンブランパッチの色相解析による潤滑油劣化診断法の開発, 日本機械学会 2012 年度年次大会 [2012.9.9-12], S115015 (2012)
- (2) Robert M. Silverstein, 他: 有機化合物のスペクトルによる同定法 第7版, 東京化学同人, (2006)
- (3) Steven Blaine, Phillip E. Savage: Reaction Pathways in Lubricant Degradation. 2. n-Hexadecane autoxidation,

Fig. 2 Relations between the change in pressure and the color of the membrane patches

Fig. 3 IR spectra of base oil to 1800~1650 cm^{-1}

Fig. 4 Relations of change in pressure between the peak of 1710 cm^{-1} and ΔE_{RGB}

Fig. 5 Reaction pathways for paraffin autoxidation

Industrial & engineering Chemistry Research, 30, (1991) 2191-2194.

- (4) 五十嵐仁一, エンジン油の酸化劣化, トライボロジスト, 35, 10, (1990) 683-689.