

Alternatív tüzelőanyaggal szennyezett kenőolaj Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópiával történő vizsgálata

Examination of lubricating oil contaminated with alternative fuel using Fourier-transform infrared spectroscopy

PINTÉR Dominika

Széchenyi István Egyetem, Járműhajtás Technológia Tanszék, Egyetem tér 1. H-9026 Győr,
pinter.dominika@gmail.com
jhtt.sze.hu

Abstract

The use of alternative fuels is a key area in the research and development of sustainable energy sources. However, during their application in vehicles, they affect the properties of lubricating oils, modifying their kinematic viscosity, and the fuel can influence the quality of the tribological boundary layer formed on surfaces. In this study, 0W20 viscosity lubricating oils contaminated with ethanol from engine dynamometer tests were examined using Fourier-transform infrared spectroscopy. The analysis included the extent of dilution with fuel in different oil change intervals, along with the presence of oxidation and anti-wear additive (ZDDP).

Keywords: oil analysis, FTIR spectroscopy, used oil sample, alternative fuel, dilution

Kivonat

Az alternatív tüzelőanyagok alkalmazása kulcsfontosságú terület a fenntartható energiaforrások kutatásában és fejlesztésében. A gépjárművekben történő alkalmazásuk során azonban hatással vannak a kenőolajok tulajdonságaira, módosítják azok kinematikai viszkozitását, illetve a tüzelőanyag befolyásolhatja a felületeken kialakuló tribológiai határreteg minőségét. Jelen kutatásban motorfékpadról származó etanollal szennyezett 0W20 viszkozitású kenőolajok vizsgálatára került sor Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia segítségével. Az oxidáció és kopásgátló adalék (ZDDP) jelenlétén kívül a különböző olajcsere periódusokban vett minták tüzelőanyaggal történő hígulásának mértéke is elemzésre került.

Kulcsszavak: olajanalízis, FTIR spektroszkópia, használt olajminta, alternatív tüzelőanyag, hígulás

1. BEVEZETÉS

Az autóiipari technológia fejlődése és a környezettudatosság növekvő szerepe mellett az alternatív tüzelőanyagok használata alapvető lehetőségként merült fel a szén-dioxid kibocsátás csökkentésével és az energiatermelés fenntarthatóságának növelésével kapcsolatban. Ezek közül az alternatívák közül a benzin-etanol keverékek, különösen az etanol koncentrációjával kapcsolatos 20%-os (E20) keverékek kaptak jelentős figyelmet. Azonban ezeknek a keverékeknek az alkalmazása az etanol magasabb oxigéntartalma és alacsonyabb energiasűrűsége potenciálisan növelheti az olaj hígulását, mivel a tüzelőanyag kis térfogatszázalékban ugyan, de bejut a kenőanyagrendszerbe. Ez megváltoztathatja a kenőanyag viszkozitását, kémiai összetételét, ami szükségessé teszi e jelenség átfogó vizsgálatát.

Az alternatív tüzelőanyagok kenőolajdegradációra gyakorolt hatását számos tanulmány vizsgálja felületanalitikai szempontból. A tribométeres kopáskísérleteknek alávetett próbatetek elektronmikroszkópos (scanning electron microscope, SEM) és energiadiszperzív röntgenspektroszkópos (energy dispersive X-ray, EDX) elemzése információt ad az érintkező felületeken létrejövő határreteget alkotó elemekről, a végbemenő kopás jellegéről, illetve a súrlódási együttható nagyságáról [1]. Ezek a módszerek azonban nem vizsgálják az alternatív tüzelőanyagok közvetlen befolyását a kenőolajban történő hígulás szempontjából. A próbatetek felületanalitikai elemzése mellett az olajanalízis is fontos szerepet játszik a hatásmechanizmusok feltérképezésében, aminek egyik legelterjedtebb eszköze a Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia

(Fourier-transform infrared spectroscopy, FTIR). A kenőolajvizsgálat további eszközei közé tartozik a titrálás, ami a kenőolajok savtartalmának (Total Acid Number, TAN) vagy bázistartalmának (Total Base Number, TBN) meghatározására alkalmas [2],[3]. A viszkoziméterek segítségével mérik a kenőolajok viszkozitását, amely az olajáramlás és a kenőfilm vastagság kialakulásában játszik jelentős szerepet, míg az olajmintákban található fémek és más elemek pontos meghatározását az ICP spektrometria teszi lehetővé [4],[5].

Az FTIR spektroszkópia lehetővé teszi az alapolajok, adalékanyagok, szennyeződések azonosítását, továbbá információval szolgál a kenőolajban fellépő oxidációról és nitrációról [6], a kopásgátló adalék (zincdialkyldithiophosphate, ZDDP) jelenlétéről és lebomlásáról [7], illetve a kenőolaj hígulás mértékéről [8]. Jelen kutatás az E20-as alternatív tüzelőanyaggal szennyezett kenőolaj oxidációját, a kopásgátló adalék jelenlétét és a tüzelőanyag, illetve etanol tartalmát vizsgálja. Ezek az eredmények nem csak a motorok tervezésének és karbantartásának optimalizálásához elengedhetetlenek, de a belsőégésű motorokkal kapcsolatos környezeti hatások csökkentésében is fontos szerepet játszanak.

2. MÓDSZERTAN

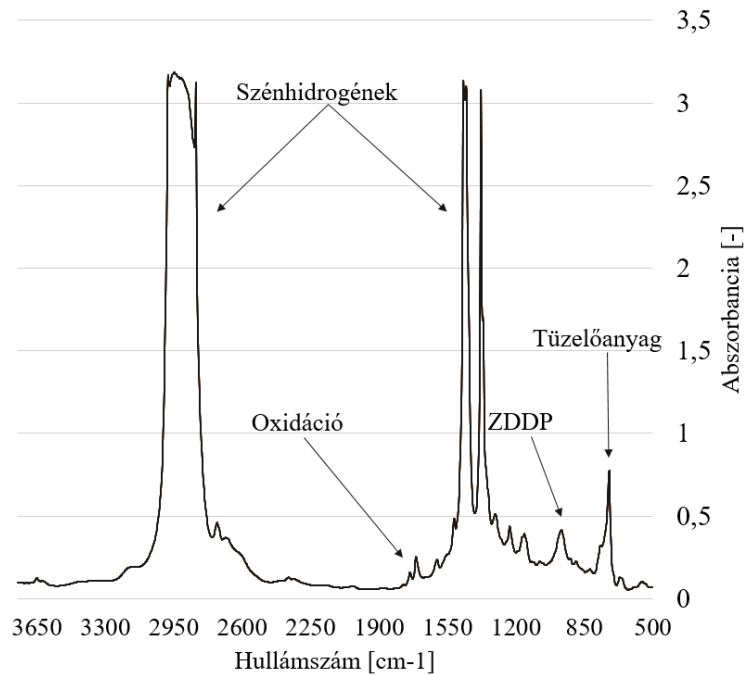
A kísérlet során vizsgált kenőolajminták motorfékpadai járatásból, termooxidatív mesterséges öregítési eljárásból, illetve precíziós mérleg alkalmazásával történő hígításból származnak. Referencia kenőolajként egy kereskedelmi forgalomban is kapható 0W20 viszkozitású kenőolaj került felhasználásra. A mesterségesen öregített kenőolaj egy már kidolgozott termooxidatív eljárás [9] segítségével jött létre. A 0W20 viszkozitású kenőolaj 96 órán keresztül, 180 °C hőmérsékleten, 10 m/m% E20 hozzáadásával öregedett egy háromnyakú lombikban. A különböző időpontokban vett motorfékpadai minták egy turbófeltöltött, közvetlen befecskendezéses, egyliteres, háromhengeres, E20-as tüzelőanyaggal járatott motorból származnak. A használt olajok és a mesterségesen öregített olaj etanol-tartalmának számszerűsítéséhez hat különböző tömegszázalékban 0W20 viszkozitású referencia olaj került hígításra E20 tüzelőanyaggal 0,001 gramm pontosságú precíziós mérleg használatával. Az E20 műanyag pipettával történő adagolása során, az alacsony koncentrációjú elegyeknél az etanol gyors párolgását lehetett megfigyelni a mérleg által kijelzett tömeg csökkenésén keresztül. Ezt követően a minták homogenizálására került sor mágneses keverő alkalmazásával negyed órás intervallumban. A kenőolajmintákkal kapcsolatos további információkat az 1. táblázat tartalmazza:

Kenőolaj minták az olajanalízishez

1. táblázat

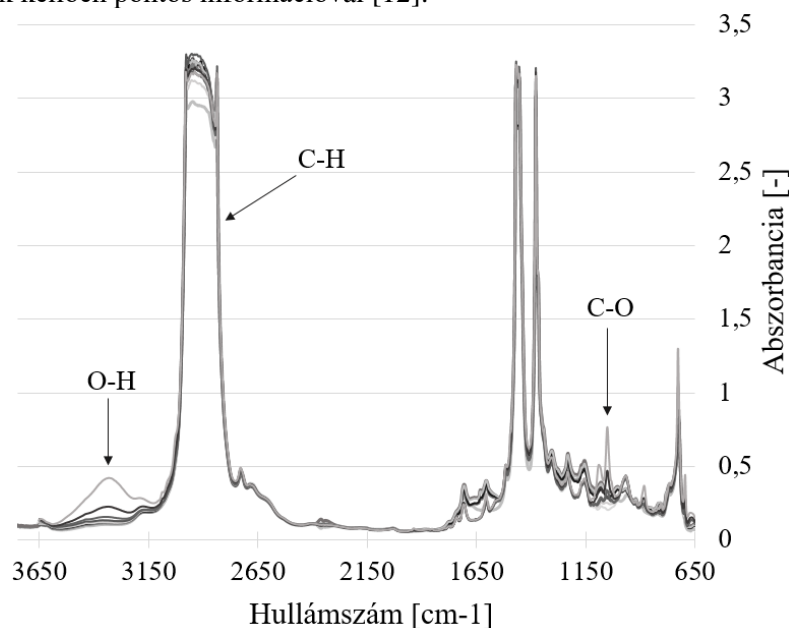
Azonosító	Típus	Megjegyzés
REF	Referencia kenőolaj	0W20, szennyezetlen
AGED	Mesterségesen öregített kenőolaj	0W20, 96 óra, 180°C, 10 m/m% E20
312	Motorfékpadról származó használt kenőolaj	0W20 + E20; Olajfutásidő: 65 óra
375	Motorfékpadról származó használt kenőolaj	0W20 + E20; Olajfutásidő: 129 óra
437	Motorfékpadról származó használt kenőolaj	0W20 + E20; Olajfutásidő: 64 óra
500	Motorfékpadról származó használt kenőolaj	0W20 + E20; Olajfutásidő: 129 óra
1%	Etanollal hígított referencia kenőolaj	1% E20, 99% 0W20
2%	Etanollal hígított referencia kenőolaj	2% E20, 98% 0W20
3%	Etanollal hígított referencia kenőolaj	3% E20, 97% 0W20
5%	Etanollal hígított referencia kenőolaj	5% E20, 95% 0W20
10%	Etanollal hígított referencia kenőolaj	10% E20, 90% 0W20

A kapott kenőolajminták analízise Bruker INVENIO S típusú Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópiával történt, kálium-bromid küvetta használatával, 100 µm mérési úthosszon. Működési elvét tekintve az FTIR infravörös fényel világítja át a mintát és azt méri, hogy a besugárzott energiát milyen hullámhosszokon és milyen mértékben nyeli el a vizsgált minta. A küvetta tisztítása emiatt csak olyan szerves oldószerekkel valósulhat meg, amely az adott – jelen esetben 4000-400 cm⁻¹ hullámszám – tartományban áteresztő. A kenőolaj mérése előtt minden alkalommal egy úgynevezett háttérmérésre is sor került a környezeti levegő H₂O és CO₂ tartalmának szűrése miatt, mivel ezek a berendezések általában egy fényutasok [10]. Az 1. ábra a 0W20 referencia kenőolaj spektrumán keresztül mutatja be, melyik tartományban jelenik meg az oxidáció (1660-1800 cm⁻¹), a kopásgátló adalék (930-1020 cm⁻¹) és a tüzelőanyag-tartalom (721-734 cm⁻¹).



1. ábra. 0W20 referencia kenőolaj spektruma, a releváns hullámszám régiókat nevesítő jelmagyarázattal

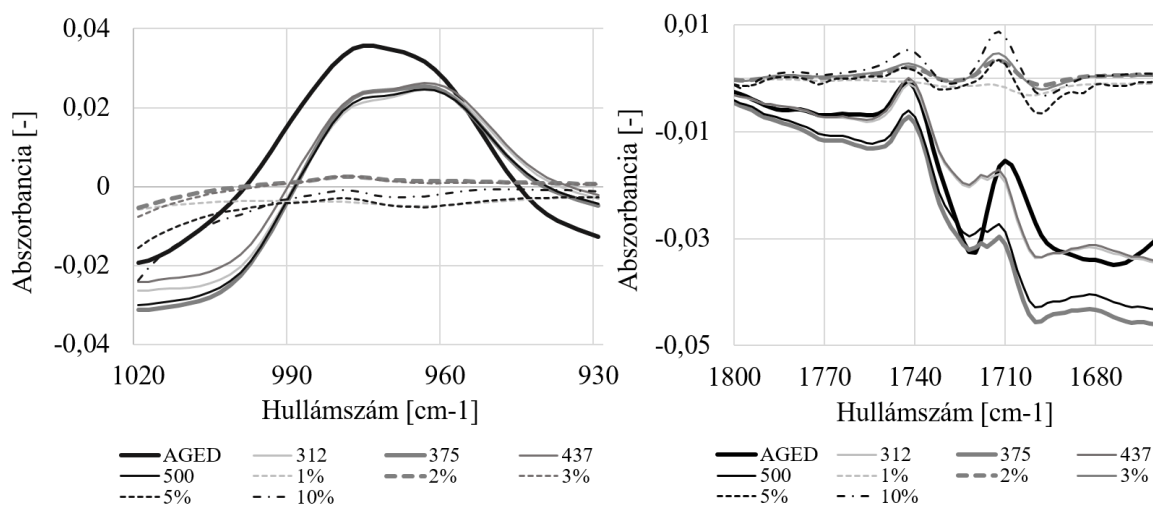
Az eredmények kiértékelése az ASTM E2412-10(2018) szabványban meghatározott módszerek alapján történt különbség-spektrumok elemzésével [11]. A különbség-spektrumok előállításához a referencia olajból kerültek kivonásra a használt, a mesterségesen öregített és a hígított olajok spektrumai. Ennek megfelelően ebben a kutatásban tíz különbség-spektrum vizsgálata valósult meg. Az oxidáció és a kopásálló adalék mennyiségét a két pont által meghatározott alapvonal és a megadott tartományban szereplő spektrum-szakasz legmagasabb vagy legalacsonyabb pontja közé húzott merőleges nagysága határozta meg. Az etanol és a tüzelőanyag mennyiségét pedig a két pont által meghatározott alapvonal és a tartományban szereplő spektrum-szakasz közötti terület nagysága határozta meg. A kenőolaj etanol tartalmának vizsgálata több tartományon is megvalósulhat attól függően, hogy a hidroxil, C-H vagy C-O kötések jellege fontos az elemzés szempontjából (2. ábra). A fellelhető szakirodalom alapján a C-O kötésre jellemző tartomány elemzése valósult meg jelen kutatásban, mivel az E20 tüzelőanyag benzintartalma meggyengíti az etanolban található hidrogénkötéseket, így azok nem szolgálnak kellően pontos információval [12].



2. ábra. A kísérlet során vizsgált kenőolajokban található etanol fényelnyelési tartományai

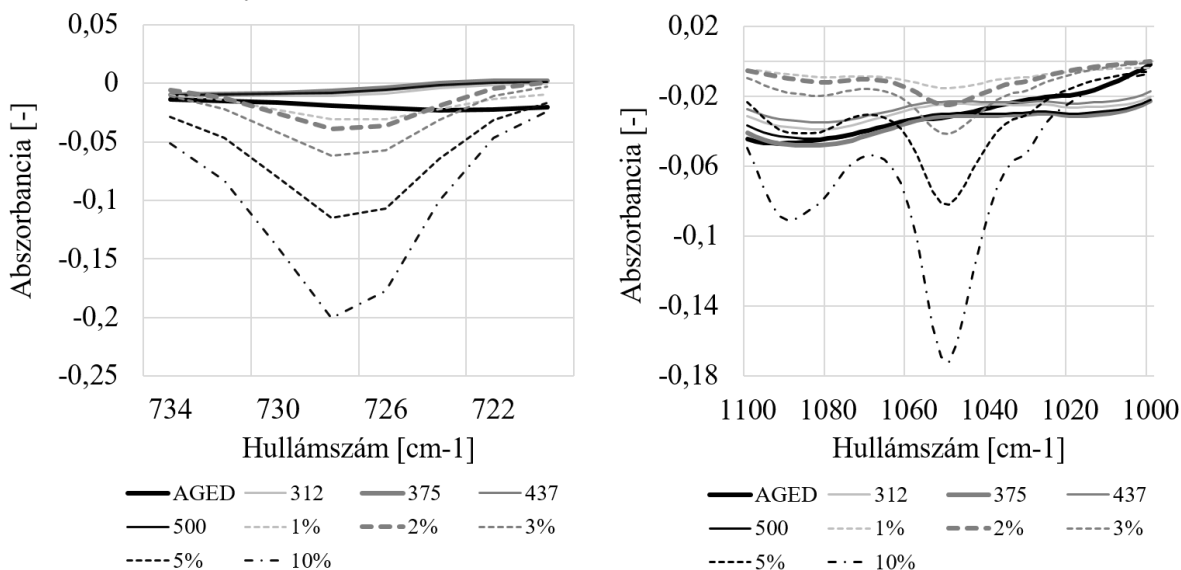
3. EREDMÉNYEK

A kenőolajok spektrumainak felvétele után a különbség-spektrumok létrehozása következett, illetve az adott tartományokon történő kiértékelése. Az elemzés során először a kopásgátló adalék (ZDDP) jelenlétének vizsgálatára került sor. Az 3. ábra, baloldali, különbség-spektrumokat ábrázoló részén az látható, hogy a termooxidatív öregítési eljárás jelentősen befolyásolta a kopásgátló adalék lebomlását az olajban. A 60 órás és 120 órás futásidejű minták között azonban nincs számottevő különbség, a kopásgátló adalék jelenléte közel azonos mértékben csökkent. Ezzel szemben – ahogy az várható volt –, a hígított minták esetében nem indult el bomlási folyamat. Mivel a hígított olajok nem voltak kitéve nagy igénybevételeknek és hőterhelésnek, így oxidációs folyamatok sem zajlottak le az olajban, ahogy a 3. ábra jobboldali része is mutatja. Nagyobb mértékű oxidáció figyelhető meg azonban a 120 órás futásidő esetén, mint a 60 órásnál, ez a tendencia a ZDDP vizsgálatánál nem jelent meg. Az öregítési eljárás során mesterséges körülmények között jött létre az olaj oxidációja, ami jelen esetben közel azonos a használt olajokban bekövetkezett mennyiséggel. Ezek a negatív csúcsok úgy keletkeztek, hogy a referencia olajból – amiben nem következett be oxidáció – egyre nagyobb értékek kerültek kivonásra.



3. ábra. A vizsgált spektrumok a ZDDP (balra) és az oxidáció hullámszám tartományában (jobbra)

A ZDDP és oxidáció vizsgálatát követően a tüzelőanyaggal és etanollal végbemenő hígulás mértéke került elemzésre, melyet a 4. ábra szemléltet. Az ASTM E2412-10(2018) szabvány egyértelműen meghatározza, hogy melyik tartományban található tüzelőanyag a spektrumon. Ezzel szemben az etanol C-O kötési tartománya nem szerepel ebben a szabványban, ezért a szakirodalomból vett példa alapján 1000-1100 cm^{-1} hullámhossz-tartományban történt az elemzése [13].



4. ábra. A vizsgált spektrumok a tüzelőanyag (balra) és az etanol hullámszám tartományában (jobbra)

A 4. ábra baloldali részén az látható, hogy a motorfékpadai járatásból származó kenőolajok tüzelőanyaggal történő hígulása minimális mértékű volt, még az 1 wt%-ot sem érte el. A mesterségesen öregített olajnál azonban ismert volt a hígítás aránya (10 m/m%), ám a tüzelőanyag tartalma ebben az esetben sem közelítette meg az 1 wt%-ot. Ez arra utal, hogy az öregítési eljárás során a szennyező E20 nagymértékben kipárolgott az elegyből. A 4. ábra jobboldali része a kenőolajok etanol tartalmát mutatja be, ami szignifikáns eltérést mutat a tüzelőanyag-tartalomhoz képest. A használt olajok és a mesterségesen öregített olaj hígulása 1 és 3 wt% közé tehető, ami szintén arra utal, hogy az öregítési eljárás során az etanol nagy mennyiségben párolgott ki a rendszerből. Mivel a precíziós mérleggel létrehozott hígítási arányok ismertek voltak, a használt olajok és a mesterségesen öregített olaj hígulásának mértéke ezen értékekből kerültek kiszámításra. A 2. táblázat összefoglalja a kenőolajok tüzelőanyaggal és etanollal történő hígulásának mértékét:

Különbőség-spektrumok elemzéséből kapott hígulások százalékos aránya

2. táblázat

Azonosító	Olaj futásideje	Tüzelőanyag-tartalom	Etanol-tartalom
AGED	96 órás öregítés	0,5 wt%	4,2 wt%
312	65 óra járatás	0,2 wt%	2,7 wt%
375	129 óra járatás	0,2 wt%	3,6 wt%
437	64 óra járatás	0,2 wt%	2,6 wt%
500	129 óra járatás	0,2 wt%	3,4 wt%

4. ÖSSZEZÉS

A jelenlegi kutatás célja a használt, a mesterségesen öregített és a mesterségesen hígított kenőolajok kopásgátló adalék (ZDDP), tüzelőanyag és oxidációs tendenciáinak, valamint egymáshoz képesti elhelyezkedésének vizsgálata volt Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia alkalmazásával. A kísérletsorozat eredményei azt mutatták, hogy az etanol-tartalmú benzin mennyiségének spektrum alapján történő számszerűsítése nem teljesen egyértelmű a spektrumban fellelhető tartományok kijelölése során, mivel a tüzelőanyag pontos összetétele nem ismert. Ezenkívül a korábbi tapasztalatokat alátámasztva a mesterséges öregítési eljárás csak bizonyos tartományokban képes leképezni a motorban létrejövő kenőolaj-degradációt. A jövőben további fejlesztések szükségesek az eljárással kapcsolatban, hogy a kopásgátló adalék (ZDDP) bomlási jellege és a tüzelőanyag hígulásának mértéke a használt olaj tulajdonságainak feleljen meg.

IRODALMI HIVATKOZÁSOK

- [1] Temizer İ., Arı A. *Effects on ring wear of bioethanol/diesel fuel blends used at long term endurance tests in a DI engine*. International Journal of Automotive Engineering and Technologies, Dergi Park Akademik, 2022, vol. 11, is. 4, pp. 140-151
- [2] "ASTM D664-18e2, Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration." Tech. Rep, ASTM International, West Conshohocken, 2018, doi: 10.1520/D0664-18E02.
- [3] "ASTM D2896-15, Standard Test Method for Base Number of Petroleum Products by Potentiometric Perchloric Acid Titration." Tech. Rep, ASTM International, West Conshohocken, 2015, doi: 10.1520/D2896-15
- [4] "ASTM D445-21, Standard test method for kinematic viscosity of transparent and opaque liquids." ASTM International, West Conshohocken, 2021.
- [5] "ASTM D5185-18, Standard Test Method for Multielement Determination of Used and Unused Lubricating Oils and Base Oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES)." ASTM International, West Conshohocken, 2018.
- [6] Heredia-Cancino J. A., Carillo-Torres R. C., Félix-Domínguez F., Álvarez-Ramos M. E. *Experimental characterization of chemical properties of engine oil using localized surface plasmon resonance sensing*. Applied Sciences, MDPI, 2021, 11.18: 8518.
- [7] Harrison P. G., Brown P. *External reflection FTIR, 31P MAS NMR and SEM study of the thermal decomposition of zinc (II) bis (O, O'-dialkyldithiophosphates) on 316 stainless steel*. Wear, Science Direct, 1991, 148.1: 123-134.
- [8] Conklin Jr. A., Goldcamp M. J., Barrett J. *Determination of ethanol in gasoline by FT-IR spectroscopy*. Journal of chemical education, ACS Publications, 2014, 91.6: 889-891.
- [9] Nagy A. L., Rohde-Brandenburger J., Zsoldos I. *Artificial aging experiments of neat and contaminated engine oil samples*. Lubricants, MDPI, 2021, 9.6: 63.

- [10] <https://tamop412a.ttk.pte.hu/files/kemia7/www/ch04s02.html> (2024.02.21)
- [11] “ASTM E2412-10(2018), Standard Practice for Condition Monitoring of InService Lubricants by Trend Analysis Using Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spectrometry.” ASTM International, West Conshohocken, 2018, doi: 10.1520/E2412-10R18.
- [12] Corsetti S., Zehentbauer F. M., McGloin D., Kiefer J. *Characterization of gasoline/ethanol blends by infrared and excess infrared spectroscopy*. Fuel, Elsevier, 2015, 141: 136-142.
- [13] Gungormus E., Altinkaya S. A. *A new-generation poly (ether imide sulfone) based solvent resistant ultrafiltration membrane for a sustainable production of silica nanopowder*. Separation and Purification Technology, Science Direct, 2023, 304: 122351.