

Kísérleti módszertanfejlesztés alternatív tüzelőanyaggal szennyezett kenőolajok vizsgálatához

Development of an Experimental Methodology for the Analysis of Lubricating Oils Contaminated with Alternative Fuels

PINTÉR Dominika

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

Abstract

Driven by the global transition away from fossil fuels, increasing scientific attention has been directed toward evaluating the feasibility and impacts of alternative fuel applications. This study investigates the effects of methanol and butanol on lubricating oils using a viscometer and Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR). The primary objective was to develop an analytical methodology for examining lubricants contaminated with alternative fuels and preparing them for further tribological studies. Additionally, the study aimed to establish a lubricant database to facilitate the accurate determination of alternative fuel content in used oil samples obtained from engine bench applications.

Keywords: oil analysis, FTIR, viscometry, methanol, butanol

Kivonat

A fosszilis tüzelőanyagok fokozatos leváltására irányuló törekvésekkel egyre nagyobb figyelem irányul az alternatív tüzelőanyagok alkalmazhatóságának vizsgálatára. Jelen kutatás a metanol és butanol kenőolajokra gyakorolt hatását vizsgálja viszkoziméter és Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia (FTIR) segítségével. A kutatás célja egy analitikai módszertan kidolgozása volt az alternatív tüzelőanyagokkal szennyezett kenőolajok vizsgálatára és további tribológiai kutatásokhoz való előkészítésére. További célok között szerepelt egy kenőolaj-adatbázis létrehozása, amely segíti a motorfékpadi alkalmazásokból származó használt olajminták alternatív tüzelőanyag-tartalmának pontos meghatározását.

Kulcsszavak: olajanalízis, FTIR, viszkoziméter, metanol, butanol

1. BEVEZETÉS

A fosszilis tüzelőanyagok fokozatos leváltására irányuló törekvésekkel egyre nagyobb figyelem irányul az alternatív tüzelőanyagok alkalmazhatóságának vizsgálatára. Az alkohol-alapú tüzelőanyagok közül az etanol a legelterjedtebb alternatív megoldás, melyet leggyakrabban benzines keverékekben alkalmaznak. A világ éves etanoltermelése a 2007-ben termelt 13 milliárd gallonról 2015-re 25,6 milliárd gallonra nőtt, és az előrejelzések alapján 2023-ra elérte a 36,9 milliárd gallont [1,2]. További lehetőségként merült fel még a metanol és a butanol gépjárművekben történő használata is, amely jelentős kihívás elé állította a járműipart, mivel ezen alkoholok kémiai összetétele és égésfolyamata jelentősen eltér a hagyományos tüzelőanyagokétól. A vizsgálatok kimutatták, hogy a metanol jelentős potenciállal rendelkezik a hatékonyság növelésében, miközben csökkenti a NO_x-kibocsátást [3], illetve a metanol arányának növelésével a koromrészecskék száma is fokozatosan csökkenthető [4]. A butanol hozzáadása az etanol-benzin keverékekhez jelentősen növelte a lángterjedési sebességet és az égési nyomást, felülmúlva az etanol-alapú keverékeket [5]. Ezen alkohol-alapú tüzelőanyagok a károsanyag-kibocsátás mérséklésén kívül szignifikáns hatással vannak többek között a kenőolajok tulajdonságaira is, módosítják azok kinematikai viszkozitását, valamint hő- és oxidációs stabilitását. A hagyományos tüzelőanyagoktól eltérő fizikai-kémiai tulajdonságaik miatt azonban új kenőanyag-analitikai módszerekre van szükség a hatékony elemzésük

érdekében. A polaritáskülönbség miatt azonban a metanol és a fosszilis tüzelőanyagok homogenizálása kihívást jelent, továbbá a kapott üzemanyagkeverék a homogenizálás után kevésbé marad stabil [6].

Az alkohol-alapú tüzelőanyagok kenőolajdegradációra gyakorolt hatását számos tanulmány vizsgálja olajanalitikai szempontból, különös tekintettel azok viszkozitására, savszámára és kémiai összetételére. Chybowski és társai a metanol, etanol és 2-propanol sűrűségét, kinematikai és dinamikai viszkozitását 15-60 °C-os tartományban vizsgálták, míg a víztartalom meghatározását Karl-Fischer-módszer segítségével egy 831 KF típusú titrátorral végezték el [7]. Több tanulmány is vizsgálta az alternatív tüzelőanyag-olaj keverékek viszkozitását és sűrűségét 40 és 100 °C-on Stabinger viszkoziméter segítségével az ASTM D445 szabványos eljárásnak megfelelően, illetve az olajkeverék savszámát (TAN) is meghatározták mérőberendezés alkalmazásával [8,9]. Egy 2019-es tanulmányban az olajkeverékek sűrűségén és kinematikai viszkozitáján kívül a kémiai összetételét is vizsgálták Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia segítségével [10]. Az alkohol-alapú tüzelőanyagok járműipari alkalmazhatóságát a valós körülményeket szimuláló próbapados tesztelési környezetben is vizsgálták, ahol a szimulációs modellek elősegítették az égési jellemzők és kenőanyag-hatásmechanizmusok pontosabb megértését [11]. A bioetanol előállítási technológiái alapvető szerepet játszanak az üzemanyagok minőségének és tisztaságának meghatározásában [12], amelyek közvetlen hatással lehetnek a kenőanyagok kémiai stabilitására is. Emellett a folyékony szénhidrogének fizikai tulajdonságainak (pl. sűrűség, viszkozitás) előrejelzésére alkalmazott mesterséges intelligencia alapú módszerek pontosabb képet adhatnak az alkoholos tüzelőanyagokkal előidézett viselkedési változásokról [13]. A hazai bioetanol-bevezetés műszaki és környezeti aspektusai is rámutattak arra, hogy az alkohol-alapú tüzelőanyagok szélesebb körű alkalmazása jelentős kenéstechnikai és motorüzemi kihívásokat vet fel, különös tekintettel a hagyományos kenőanyagokkal való kompatibilitásra [14]. Jelen kutatás alternatív tüzelőanyagokkal hígított 0W16 és 10W40 viszkozitási osztályú kenőolaj kinematikai viszkozitását, sűrűségét és kémiai összetételét vizsgálja különböző koncentrációban (2,5%, 5%, 10%).

2. MÓDSZERTAN

A kísérlet során vizsgált alternatív tüzelőanyag-kenőolaj keverékek 0,001 gramm pontosságú precíziós mérleg felhasználásával történő hígításból származnak. Referencia kenőanyagként a 0W16 és 10W40 viszkozitási osztályú kereskedelmi forgalomban kapható kenőolajminták kerültek alkalmazásra. A kenőanyagok kiválasztása során nem csak a modern és hibridhajtású gépjárművekben használt kenőanyagok, hanem az idősebb járműflottára jellemző olajok is reprezentálásra kerültek. A mesterséges hígítás során a metanol és butanol 2,5, 5 és 10 tömegszázalékban került hozzáadásra a referencia kenőanyagokhoz, az előállított keverék pedig minden esetben 100g volt. Ez a mennyiség elegendő volt a viszkoziméteres méréseken és a spektrumanalízisen kívül arra is, hogy a fennmaradó minta felhasználásra kerüljön későbbi tribométeres tesztekben való járatásra is. A kenőolajmintákkal kapcsolatos további információkat az 1. táblázat tartalmazza:

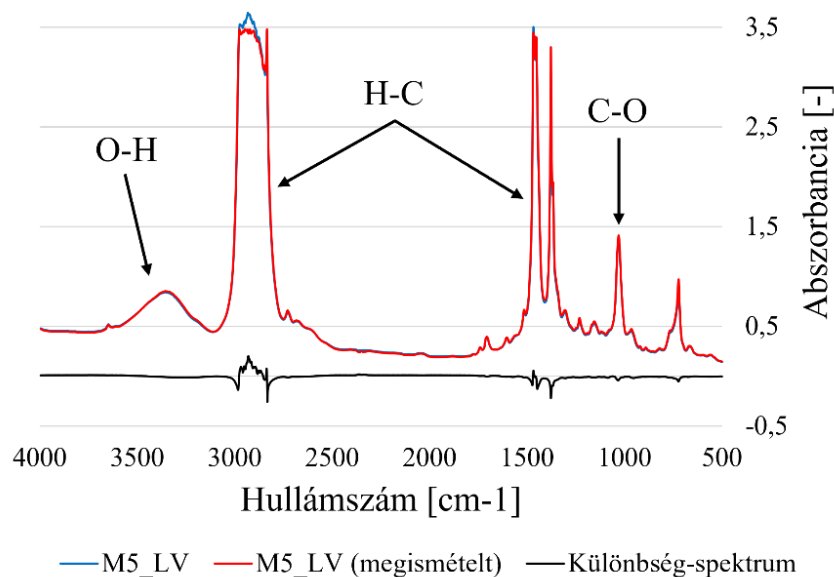
Alternatív tüzelőanyag-olaj keverékek

1. táblázat

Azonosító	Típus	Megjegyzés
LV_REF	Referencia kenőolaj	0W16, szennyezetlen
HV_REF		10W40, szennyezetlen
M2,5_LV	Metanollal hígított kenőolaj	2,5% metanol, 97,5% 0W16
M5_LV		5% metanol, 95% 0W16
M10_LV		10% metanol, 90% 0W16
M2,5_HV		2,5% metanol, 97,5% 10W40
M5_HV		5% metanol, 95% 10W40
M10_HV		10% metanol, 90% 10W40
B2,5_LV	Butanollal hígított kenőolaj	2,5% butanol, 97,5% 0W16
B5_LV		5% butanol, 95% 0W16
B10_LV		10% butanol, 90% 0W16
B2,5_HV		2,5% butanol, 97,5% 10W40
B5_HV		5% butanol, 95% 10W40
B10_HV		10% butanol, 90% 10W40

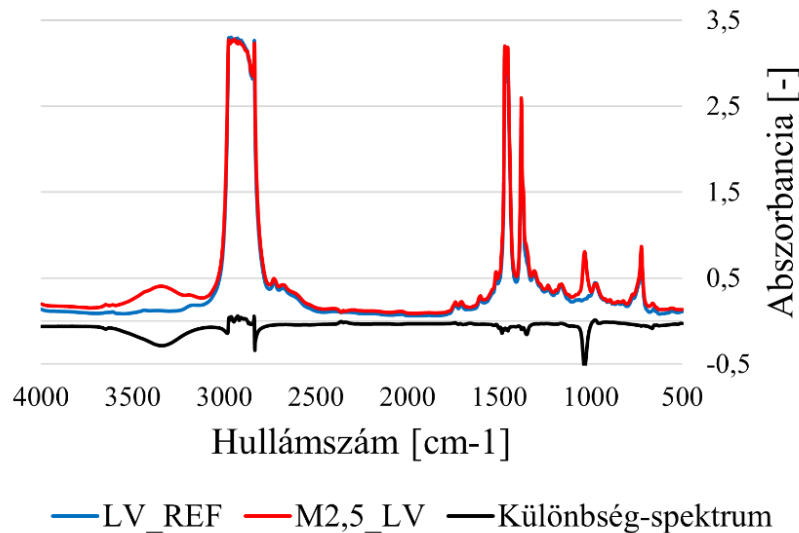
Az előkészített keverékek homogenizálása mágneses keverővel történt félórás intervallumban 400 fordulat/perc fordulatszám [8]. A homogenizálás zárt üvegben, hevítés nélkül került elvégzésre, megelőzve ezáltal a párolgó alkoholból adódó nyomásnövekedést és az ezzel járó biztonsági kockázatot. A keverékek stabilitásának ellenőrzéséhez elsősorban megfigyelésre került a makroszkópikus – azaz a szabad szemmel is látható – fázisszeparáció, melynek során szétválják a két különböző viszkozitású folyadék. Ez a jelenség a keverés után egy órával volt tapasztalható, ami azt jelentette, hogy ez a keverési módszer csak a gyorsabb olajanalízist tette lehetővé, a hosszabb tesztek elvégzéséhez a keverékek stabilizálására volt szükség. Jelen kutatás azonban csak a viszkoziméteres mérésekre és spektrumanalízisre terjedt ki, mely elvégezhető volt a kijelölt időintervallumon belül. Az alternatív tüzelőanyag-olaj keverékek homogenitásának ellenőrzése, illetve a kinematikai viszkozitás és a sűrűség meghatározása Anton Paar SVM 3001 típusú viszkoziméter segítségével történt 40 °C-on, figyelembe véve a metanol viszonylag alacsony – 64,7 °C-os forráspontját.

A műszer megismételhetőségének ellenőrzése korábbi, mesterségesen öregített, etanollal szennyezett olajokkal történt, melyek során a viszkoziméteren mért szórás 1% alatt maradt. Jelen kutatásban az eredmények ellenőrzésére időbeli korlátok és biztonsági intézkedések miatt – amelyek a laboratóriumok lezárását indokolták – nem került sor. Azonban csak azok az eredmények kerültek elfogadásra, melyek során nem merült fel időtűllépés a folyamatos viszkozitás változás miatt, illetve betöltési hiba („Filling Warning”) a fázisszétválás következtében. A homogenitás ellenőrzésére is ez a módszer került felhasználásra, mivel a nem megfelelően előkészített mintában a hevítés következtében létrejövő fázisszeparáció miatt az alkoholok könnyebben párologtak, mely során folyamatosan változtatták a vizsgált minta viszkozitását. Az előkészített minták spektrumanalízise Bruker INVENIO S típusú Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópiával történt, kálium-bromid küvetta használatával. A vizsgált szakaszok egyike a 3500-3200 cm^{-1} közötti tartomány volt, amely a víz, alkoholok, fenolok, szerves savak és egyéb hidroxil-csoportok (O-H) jelenlétét jelezhetik egy mintában. Butanol esetében a 1048-1010 cm^{-1} közötti tartomány, míg metanol esetében az 1028 cm^{-1} hullámszám körüli tartomány került vizsgálatra, ahol a spektrum a C-O kötés nyújtási rezgésének abszorpciós sávjait tartalmazza. A megismételhetőség ellenőrzése egy minta esetében került elvégzésre, melynél az eltérés elhanyagolható volt a vizsgált tartományokban, ahogy azt az 1. ábra is szemlélteti.



1. ábra. Megismételhetőség ellenőrzése M5_LV jelzésű olajjal, jelölve a vizsgált spektrumtartományokat (O-H, C-O), illetve a szénhidrogén (H-C) csúcsokat, melyek érzékenyebbek a mérési körülmények kisebb változásaira.

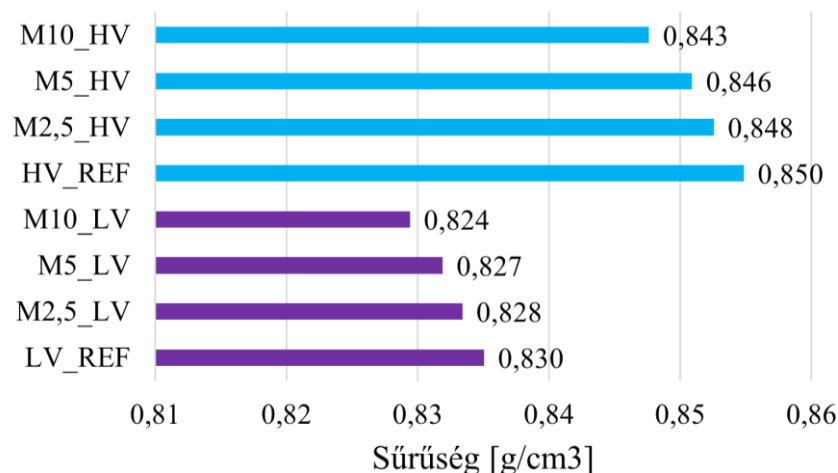
A kenőolajmintákban bekövetkezett változás meghatározásához különbségspektrumok létrehozására volt szükség referencia kenőolajok felhasználásával (2. ábra), az eredmények kiértékelése pedig az ASTM E2412-10(2018) [15] szabványban meghatározott módszerek alapján történt. A szabvány nem tartalmazott információt az alkoholok C-O kötési tartományában történő meghatározásra, azonban a 3500-3200 cm^{-1} közötti tartomány megegyezik a víz-tartalom meghatározásához felhasznált intervallummal, így ez került alkalmazásra a hígulás mértékének meghatározásához. A metanol és butanol mennyiségét a 3500-3200 cm^{-1} hullámhossz közé húzott alapvonal és a tartományban szereplő legmagasabb csúcs közötti távolság határozta meg.



2. ábra. Különbség-spektrum létrehozása a referencia olaj segítségével.

3. EREDMÉNYEK

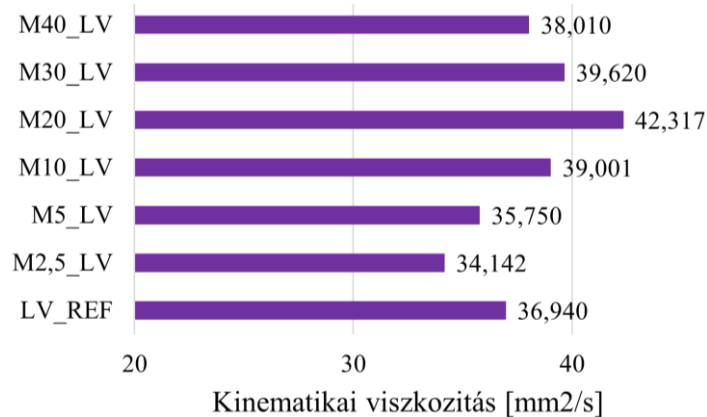
A megfelelően homogenizált tüzelőanyag-olaj keverékek kinematikai viszkozitás- és sűrűség-vizsgálatánál azok az eredmények lettek felhasználnak, amelyek „valid” és „precise” minősítést mutattak a mérőberendezés által. Metanol esetében a sűrűség értékek változását a referencia kenőanyagokhoz képest a 3. ábra mutatja be, azonban a butanol-tartalmú mintáknál is ez a tendencia volt megfigyelhető. A várakozásoknak megfelelően az alacsonyabb sűrűségű alkoholok csökkentették a keverék sűrűségét. Összehasonlításra kerültek továbbá a számított és mért sűrűség értékek, ahol a legnagyobb eltérés butanol esetében 10%-os koncentrációnál volt tapasztalható, mely eltérés -0,39% volt a számított értékhez képest. Ezek az eredmények is alátámasztották, hogy megfelelően sikerült a keverékek homogenizálása.



3. ábra. Metanol-tartalmú keverékek sűrűségének elemzése.

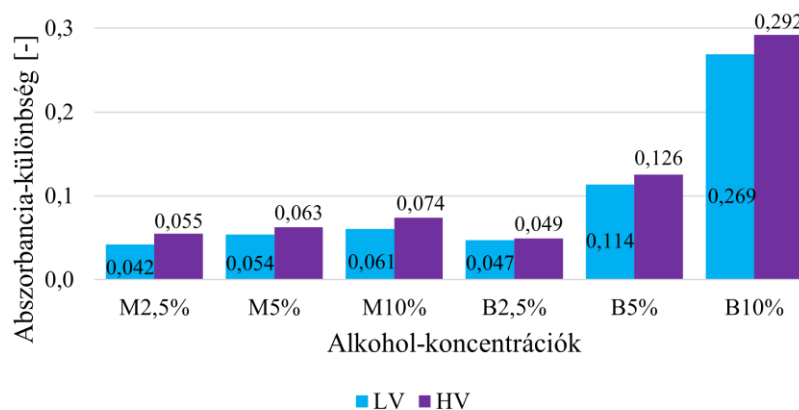
A kinematikai viszkozitási eredmények a butanol-tartalmú keverékek esetén hasonló tendenciát mutattak, mint a sűrűség esetében, ahogy az várható volt. A metanollal szennyezett kenőolajminták esetében azonban szignifikáns változások voltak tapasztalhatóak. Kezdetben a 2,5%-os mintánál a referencia olajhoz képest 14,6%-kal csökkent a kinematikai viszkozitás értéke, ahogy azt a 4. ábra is mutatja. Az 5%-os kenőolajminta kinematikai viszkozitásában növekedés volt tapasztalható a 2,5%-os mintához képest, továbbá a 10%-os keverék értéke meghaladta a referencia értéket is. Mivel a sűrűség értékek folyamatosan csökkentek a koncentráció növelésével a kinematikai viszkozításban bekövetkezett változás okát a dinamikai viszkozításban kellett keresni. A szakirodalomban fellelhető kutatások alapján a metanol kis koncentrációban megnöveli a keverék viszkozitását, ami nagyobb koncentráció esetén visszaáll a normál tendenciára. Ez

annak köszönhető, hogy a metanolban lévő mikroemulziók az erős hidrogénkötések hatására megnövelik a keverék áramlási ellenállását ezáltal a dinamikai viszkozitását [16]. Ezen elmélet validálásához előkészítésre kerültek nagyobb metanol koncentrációval (20%, 30%, 40%) rendelkező keverékek is. A 4. ábra alátámasztotta a szakirodalomban tett megállapítást, mivel a 20%-os koncentrációnál először még növekedést lehetett tapasztalni, de a magasabb koncentrációknál már csökkenő tendenciát mutattak a viszkozitási értékek.



4. ábra. Metanol-tartalmú keverékek kinematikai viszkozitásának elemzése, kiegészítve a validáló mérésekkel.

A spektrumanalízis során a $3500\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ közötti tartomány került felhasználásra az alkohol-tartalom meghatározásához. Az 5. ábra a keverékekre jellemző abszorbancia-különbség értékeket mutatja koncentrációnként csoportosítva. Az alkohol-tartalmat jellemző értékek mértékegység nélküli számok, amelyek az adott keverék koncentrációjához lettek rendelve, kiépítve ezáltal egy olyan kenőolaj adatbázist, amely referenciaként szolgálhat a motorfékpadai alkalmazásból származó használt olajminták alternatív tüzelőanyag-tartalmának pontos meghatározásához.



5. ábra. A vizsgált tüzelőanyag-olaj keverékek alkohol-tartalmának elemzése.

4. ÖSSZEGZÉS

Jelen kutatás célja egy megbízható olajanalitikai módszertan kidolgozása volt, amely lehetővé tette az alternatív tüzelőanyagokkal szennyezett kenőolajok vizsgálatát és előkészítését további tribológiai tesztekhez. További célok közé tartozott egy kenőolaj-adatbázis létrehozása is, amelynek segítségével a használt olajminták alternatív tüzelőanyag-tartalmának meghatározása a jövőben lehetővé válhat. Az eredmények azt mutatták, hogy az olajanalízishez szükséges mérések precíz elvégzéséhez a jelenleg alkalmazott homogenizációs folyamat megfelelő a kis koncentrációkban történő hígítás során, azonban a jövőben törekedni kell a keverékek stabilitásának megőrzésére katalizátor anyag vagy emulgeátor segítségével. Összegzőképpen megállapítható, hogy a jelen kutatásban elvégzett mérések megfelelő alapot biztosítanak a további súrlódási és kopási vizsgálatokhoz, amelyek révén feltérképezhetővé válnak az alkohol-alapú tüzelőanyagok kenőolajdegradációra gyakorolt hatásai a súrlódási együtthatók és a kopásátmérők változásán keresztül.

IRODALMI HIVATKOZÁSOK

- [1] Rosales-Calderon O., Arantes V. *A review on commercial-scale high-value products that can be produced alongside cellulosic ethanol*. Biotechnology for Biofuels, BioMed Central, 2019, 12, 240.
- [2] Singh S., Kumar A., Sivakumar N., Verma J. P. *Deconstruction of lignocellulosic biomass for bioethanol production: Recent advances and future prospects*. Fuel, Elsevier, 2022, 327, 125109.
- [3] Wouters C., Lehrheuer B., Heuser B., Pischinger S. *Gasoline blends with methanol, ethanol and butanol*. MTZ worldwide, Springer, 2020, 81(3), 16–21.
- [4] Dou Z., Yao C., Wei H., Wang B., Liu M., Chen C., Shi J. *Experimental study of the effect of engine parameters on ultrafine particle in diesel/methanol dual fuel engine*. Fuel, Elsevier, 2017, 192, 45–52.
- [5] Mhadi A. I., Asmah B. M., Shuhimi M., El-Adawy M., Veza I., Nemitallah M. A., Alqaed S. *Effect of ethanol-butanol-gasoline blends on flame propagation speed and combustion characteristics at elevated temperatures*. SSRN Electronic Journal, Elsevier, 2024.
- [6] Sinha I., Datta A., Mandal B. K. *Effect of different quaternary blends of diesel-ethanol-methanol-butanol on combustion and spray characteristics of diesel engine*. Thermal Science, Institute of Nuclear Sciences Vinca, 2024, (00), 190–190.
- [7] Chybowski L., Wójcik W., Szczepanek M. *Evaluation of Rheological and Lubrication Properties of Selected Alcohol Fuels*. Energies, MDPI, 2025, 18(5), 1038.
- [8] Khuong L. S., Masjuki H. H., Zulkifli N. W. M., Mohamad E. N., Kalam M. A., Alabdulkarem A., Jamshaid M. *Effect of gasoline–bioethanol blends on the properties and lubrication characteristics of commercial engine oil*. RSC Advances, Royal Society of Chemistry, 2017, 7(25), 15005–15019.
- [9] Ijaz Malik M. A., Usman M., Hayat N., Zubair S. W. H., Bashir R., Ahmed E. *Experimental evaluation of methanol-gasoline fuel blend on performance, emissions and lubricant oil deterioration in SI engine*. Advances in Mechanical Engineering, SAGE Publications, 2021, 13(6), 16878140211025213.
- [10] Chowdary K., Tated M. K., Kotia A. *Effect of methanol and ethanol on lubrication oil degradation of CI engine*. Journal of the Gujarat Research Society, Gujarat Research Society, 2019, 21(8s), 156–166.
- [11] Koller T., Tóth-Nagy C., Perger J. *Implementation of vehicle simulation model in a modern dynamometer test environment*. Cognitive Sustainability, Cognitive Sustainability Publishing, 2022, 1(4).
- [12] Cipriano E., da Silva Major T. C. F., Pessela B., Barros A. A. C. *Production of Anhydrous Ethyl Alcohol from the Hydrolysis and Alcoholic Fermentation of Corn Starch*. Cognitive Sustainability, Cognitive Sustainability Publishing, 2022, 1(4).
- [13] Virt M., Francesconi V. Z., Drexler M., Arnold U., Sauer J., Zöldy M. *An Artificial Intelligence Approach to Predict Physical Properties of Liquid Hydrocarbons*. Periodica Polytechnica Chemical Engineering, BME, 2024, 68(4), 561–570.
- [14] Miklós E. I. F., Máté T. K. Z. *A bioetanol magyarországi bevezetésének műszaki, gazdasági és környezetvédelmi feltételei*. Magyar Tudomány, MTA, 2005, 3.
- [15] “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.
- [16] Dikko, A. B., Eyube, E. S., Eke, E. *Studies on density, viscosity, partial molar volume, excess molar volume, and excess viscosity of panadol in methanol+water system at 309.15 K*. IOSR Journal of Applied Chemistry, 2015, 7(3), 63-66.