



**Pannon Egyetem
Intézményi Tudományos Diákköri
Konferencia
2023.**



**Kenőanyagokban alkalmazható EP (Extreme Pressure)
adalékok kéntartalmának meghatározása**

Készítette: Kolnhófer Petra

Témavezető: Dr. Nagy Roland

Mérnöki Kar, MOL Ásványolaj- és Széntechnológiai Intézeti Tanszék

A pályamunka lezárásának dátuma: 2023.11.06.

Tartalomjegyzék

1.	Jelölésjegyzék	1
2.	Bevezetés	3
3.	EP (Extreme Pressure) adalékok	4
3.1	EP adalékok piaca	5
3.2	EP célokra alkalmazott vegyületek	6
3.2.1	Kén- és nitrogéntartalmú vegyületek	6
3.2.2	Kén- és foszfortartalmú vegyületek	7
3.2.3	Kénvegyületek	8
3.2.4	Passzív EP (PEP) adalékok	10
3.2.5	Klórvegyületek	10
3.2.6	Szilárd adalékok	11
3.3	Képezett növényi olajok	11
3.3.1	Képezési eljárások	12
4.	A kéntartalom meghatározás analitikai módszerei	15
4.1	Kőolaj és kőolajalapú termékek kéntartalmának meghatározása	15
4.1.1	Összes kéntartalom meghatározása	16
4.1.2	Specifikus kéntartalom meghatározása	18
4.2	A kéntartalom meghatározás módszerei a gumiiparban	21
4.3	Képezett (növényi) olajok kéntartalmának meghatározása	21
4.4	Egyéb kéntartalom meghatározási módszerek	22
4.5	Kénvegyületek elválasztása	22
5.	UV-VIS spektroszkópia elméleti alapjai	24
6.	Induktív csatolású plazma atomemissziós spektrometria (ICP-AES)	27
7.	Energiadiszperzív röntgenfluoreszcens spektroszkópia elméleti alapjai	28
8.	Kísérleti munka	30
8.1	Felhasznált anyagok	31

8.2	Kalibráló oldatsor	33
8.2.1	Abszorpciós spektrumok.....	33
8.2.2	Mérési eredmények vizsgálata	34
8.2.3	Kalibrációs egyenes felvétele	37
8.3	Kalibrációs egyenes alkalmazása	39
8.3.1	Abszorpciós spektrumok.....	39
8.3.2	Mérési eredmények.....	42
8.3.3	Koncentrációk meghatározása a kalibrációs egyenessel.....	44
8.3.4	Különböző mérési eredmények közötti összefüggés	45
8.4	Ipari alkalmazhatóság	47
9.	Összefoglalás	48
10.	Irodalomjegyzék	49
11.	Köszönetnyilvánítás	53

1. Jelölésjegyzék

α	moláris abszorpciókoefficiens
λ	hullámhossz
a	egyenes meredeksége
A	abszorbancia
AED	atom emissziós detektor
AES	atomemissziós spektrometria
APPI	atmoszférikus nyomású fotoionizáció
ASTM	American Society for Testing and Materials
AW	antiwear/kopásgátló adalék
b	y-tengelymetszet
c	koncentráció
c	fénysebesség
C12-14	12-14 szénatomszám
C14-16	14-16 szénatomszám
C16-18	16-18 szénatomszám
CAGR	átlagos éves növekedési ráta
CS	kontinuumforrás
DMTD	dialkil-2,5-dimerkapto-1,3,4-tiadiazol
E	energia
EDXRFS	energiadiszperzív röntgenfluoreszcens spektroszkópia
EN	Európai Szabványügyi Szervezet
ENSZ	Egyesült Nemzetek Szervezete
EP	extreme pressure/berágódásgátló adalék
ETV	elektrotermikus párologtatás
FAME	zsírsav-metilészter
FTMS	Fourier transzformációs tömegspektrometria
GC	gázkromatográfia
GDP	bruttó hazai termék
h	Planck-állandó
HPLC	nagyhatékonyságú folyadékkromatográfia
HR	nagy felbontású
I	intenzitás
IC	ionkromatográfia

ICP	induktív csatolású plazma spektroszkópia
ICR	ion ciklotron rezonancia
IR	infravörös
ISE	ionszelektív elektród
ISO	International Organization for Standardization / Nemzetközi Szabványügyi Szervezet
l	rétegvastagság
LA	lézerabláció
LEC	ligandumcserén alapuló kromatográfia
LPG	Liquefied Petroleum Gas
MAS	molekula abszorpciós spektroszkópia
MS	tömegspektroszkópia
MSZ	Magyar Szabvány
NMR	mágneses magrezonancia
OES	optikai emissziós spektrometria
PEP	passzív extreme pressure/berágódásgátló adalék
R	Rydberg-állandó
R ²	korrelációs együttható
s	szórás
SCD	kén kemilumineszcenciás detektor
SIB	kénezett izobutilén
TAN	Total Acid Number / összes savszám
TPPT	trifenilfoszforotionát
USD	amerikai dollár
UV	ultraibolya sugárzás
VIS	látható fény
WDXRFS	hullámhosszdiszperzív röntgenfluoreszcens spektroszkópia
XANES	abszorpciós él közelében található finom szerkezettel foglalkozó röntgenabszorpciós spektroszkópia
XPS	röntgenfotoelektron spektroszkópia
XRFS	röntgenfluoreszcens spektroszkópia
ZnDTP	cink-dialkil-ditiofoszfát

2. Bevezetés

A gépek súrlódásából és kopásából adódó veszteségeket a bruttó hazai termék (GDP) 3-5%-ára becsülik, emellett az ipar által felhasznált energia nagyjából negyede a súrlódási erők leküzdésére fordítódik. Ezek az adatok azt tükrözik, hogy a tribológia egy rendkívül fontos terület. Az ENSZ Közgyűlése 2015-ben 17 cél elérését tűzte ki a fenntartható fejlődés érdekében, melyek között a tribológia, mint az eredmények elérésében fontos tényező is szerepel [1].

Az EP adalékként alkalmazható anyagok közül a legjelentősebbek a kéntartalmú szerves vegyületek, melyeket jellemzően telítetlen szerves vegyület kénezésével állítanak elő. A sötét és világos kénezési eljárásokat alkalmazzák legelterjedtebben. Előbbi sötét, kellemetlen szagú, kevésbé stabil terméket, míg az utóbbi világos, nem kellemetlen szagú, jobb teljesítménnyel rendelkező, stabilabb terméket eredményez. A vásárlói elvárásokat a világos termék elégíti ki leginkább, mely magasabb előállítási költséggel rendelkezik. Napjainkban a kénezett növényi olajok EP adalékként történő alkalmazása egyre fontosabbá válik a fenntartható fejlődés és az iparág környezeti hatásának csökkentése miatt, hiszen ezek alapanyaga megújuló és biodegradálódó terméket eredményez.

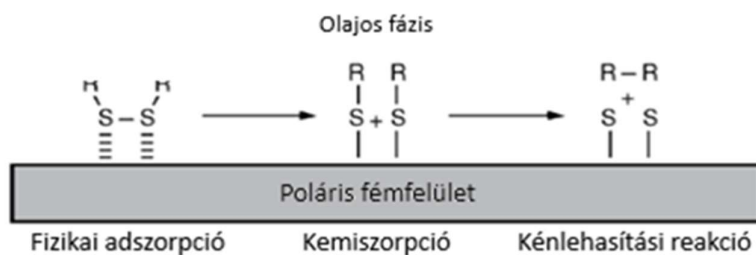
A kénezési eljárás vizsgálatához, valamint a vásárlói igényeket kielégítő termék fejlesztéséhez elengedhetetlen az EP adalékok kéntartalmának meghatározása. Munkám célja, a különböző, hasonló területen alkalmazott analitikai módszerek összegyűjtése. Emellett egy kiválasztott módszer EP adalékok elemzésére történő felhasználásának vizsgálata.

Munkám során bemutattam a berágódásgátló adalékok jelentőségét, felhasználást, valamint az alkalmazható vegyületeket, ezen belül fontosnak tartottam az alkalmazható növényi olajok és kénezési eljárások ismertetését is. Összegyűjtöttem főként az olajiparban a kéntartalom meghatározására használatos analitikai módszereket, de ezen felül a kapcsolódó területek módszereit is áttekintettem. A szakirodalomból kiindulva választottam és végeztem el a kísérletek az EP adalékok vizsgálatára. Az választott módszer az UV-VIS spektroszkópián alapuló módszer volt.

3. EP (Extreme Pressure) adalékok

Az adalékok szintetikus kémiai anyagok, melyek a kenőanyagok különböző tulajdonságait javíthatják, vagy új tulajdonságot biztosíthatnak. Ezekre az anyagokra azért van szükség, mert az alapolajok önmagukban nem képesek kielégíteni a kenőanyagokkal szemben támasztott követelményeket. Attól függően, hogy a tribológiai rendszer mely részére fejtik ki hatásukat, két csoportba lehet sorolni az adalékokat. Az egyik csoportba azok az anyagok tartoznak, melyek az alapolaj fizikai és kémiai tulajdonságait befolyásolják, a másikba pedig azok, melyek elsődlegesen a fém felületének fizikai-kémiai tulajdonságait változtatják meg. Az utóbbi csoportba sorolhatóak az EP vagy berágódásgátló adalékok [2].

A berágódásgátló adalékok megvédik a berendezést és lehetővé teszik a nagy terhelés melletti működését. Nagy terhelés vagy alacsony fordulatszám következtében a kenéstechnikai rendszer hidrodinamikus kenése megszűnik és vegyes kenési tartományba kerülhet. Ekkor a mozgó részek összehegedésének és kopásának megelőzése érdekében szükséges EP adalékot alkalmazni fémmegmunkálási folyadékokban, motorolajokban, hidraulikai folyadékokban vagy kenőzsírokban. Az EP adalékok poláris szerkezete miatt a fémfelületen adszorpcióval majd kemisorpcióval megkötődnek. Ez garantálja, hogy azonnal elérhetőek legyenek a vegyes kenési tartományban. A hőmérséklet növekedésével az adalékok reakcióba lépnek a fémfelülettel tribokémiai reakció filmet létrehozva, ami megakadályozza a súrlódó felületek közvetlen érintkezését. Kénvegyületek esetében ez 600 °C feletti hőmérsékleten következik be. Az 1. ábra ezt a mechanizmust mutatja be. Hasonló mechanizmussal működnek a kopásgátló (AW) adalékok is, de a berágódásgátló adalékok a fémfelülettel gyorsabban reagálnak és a filmet is gyorsabban alakítják ki [2, 3].



1. ábra: Kénvegyületek EP körülmények közötti viselkedése [2]

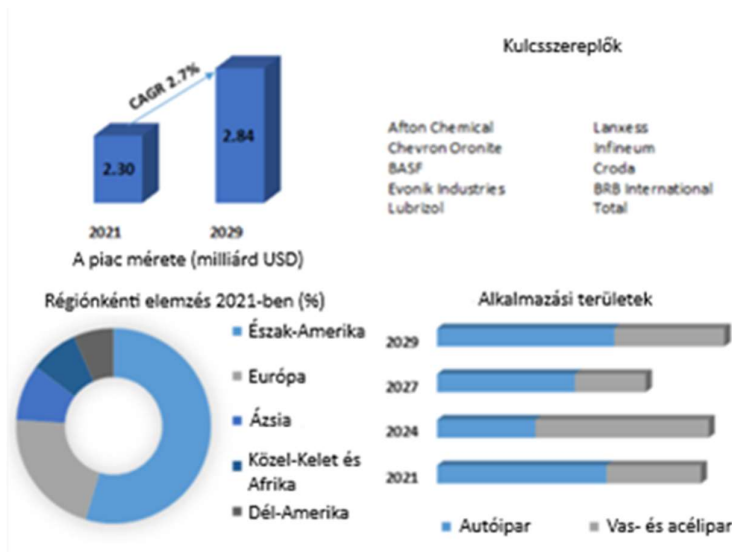
3.1 EP adalékok piaca

A globális kenőanyag adalék piac mérete 2021-ben 17,1 milliárd amerikai dollár volt, és a 2022-2031-es időszakra az előre jelzett átlagos éves növekedési ráta (CAGR) 2,8%. 2021-ben a legnagyobb piaci részesedése (32,4%) az ázsiai régiónak volt, ahol a várható átlagos éves növekedési ráta is nagyobb, 3,91%. Ennek oka az autóipar növekedése és a kibocsátásra vonatkozó szabályok szigorodása a régióban. Észak-Amerika és Európa is jelentős szereplői a piacnak, mely szintén a szigorodó környezetvédelmi előírásoknak köszönhető [4].

Globálisan egyre nő az igény a nagyteljesítményű és az autóipari kenőanyagok iránt, amely az EP adalékok piacának növekedését jelzi előre. A 2022-2029-es időszakra 2,7%-os átlagos növekedési rátát (CAGR) jósolnak, és így a piac mérete elérheti 2029-re a 2,84 milliárd amerikai dollárt. Az kenőanyag adalékok piacának nagyjából 13%-át a berágódásgátló adalékok teszik ki. 2021-ben Észak-Amerikának volt a legnagyobb a piaci részesedése, amit Európa követett. A piacot vezető vállalatok közé tartozik az Afton Chemical, a Chevron Oronite, a BASF, az Evonik Industries, a Lubrizol, a Lnxess, az Infineum, a Croda [5].

Az EP adalékok felhasználásának két nagy területe van. Az egyik az autóipar, ahol a sebességváltóknál, motorolajokban és hidraulikus részeknél alkalmazhatnak ilyen adalékot. 2021-ben ez a szegmens vezette a piacot, és az előre jelzett időszakban is ez várható, mivel a felhasználók egyre nagyobb teljesítményű motorokat igényelnek, ahol szükségessé válik a berágódásgátló adalékok alkalmazása. A felhasználás másik nagy szegmense a vas- és acélipar [5].

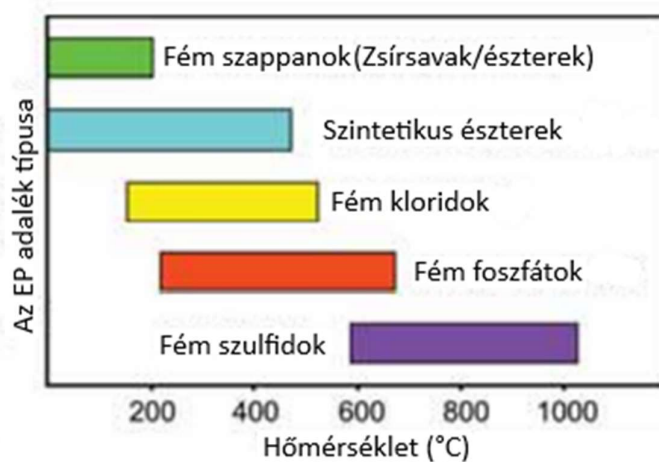
A 2. ábra az EP adalékok globális piacára vonatkozó említett adatokat foglalja össze, 2029-ig történő előrejelzéssel együtt.



2. ábra: Az EP adalékok globális piaca [5]

3.2 EP célokra alkalmazott vegyületek

Az EP adalékként alkalmazott vegyületek 4 fő típusa a klórozott, a foszfortartalmú, a kénvegyületek és a túlbázikus szulfonátok. Ezeken kívül léteznek még egyéb alkalmazott anyagok is. Bizonyos berágódásgátló adalékokat kopásgátló és antioxidáns adalékként is alkalmaznak. A 3. ábra a különböző EP adalékok aktiválási hőmérsékletét mutatja be [6].

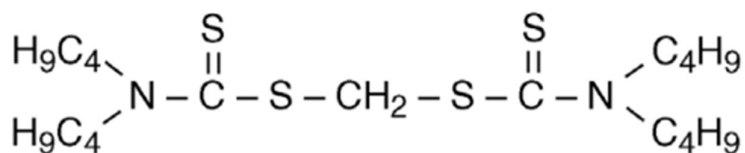


3. ábra: EP adalékok aktiválási hőmérséklete [6]

A következőkben a fontosabb EP adalékként alkalmazott vegyületeket mutatom be.

3.2.1 Kén- és nitrogéntartalmú vegyületek

A cink-bisz(diamil-ditiokarbamát) és a hamumentes metilén-bisz(di-n-butilditiokarbamát), melynek szerkezete a 4. ábrán látható, nagyon hatékony EP adalékok, jó kopásgátló adalékok és kitűnő antioxidánsok is. A ditiokarbamátokat főként kenőzsírokból alkalmazzák, illetve hajtóműolajokban [2].

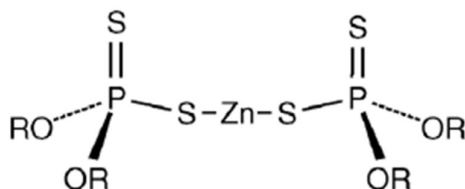


4. ábra: Metilén-bisz(di-n-butilditiokarbamát) szerkezete [2]

A dialkil-2,5-dimerkapto-1,3,4-tiadiazol (DMTD) származékok főként fém passzivátorként és kénfogóként ismertek, de az EP tulajdonságaik is kiválóak [2].

3.2.2 Kén- és foszfortartalmú vegyületek

A legfontosabb és legismertebb adalék a ként és foszfort tartalmazó vegyületek között a cink-dialkil-ditiofoszfát (ZnDTP), melyet primer és szekunder alkoholok vagy alkilezett fenolok foszfor-szulfiddal történő reakciójával, majd a keletkezett sav cink-oxiddal történő semlegesítésével állítanak elő. Az 5. ábrán látható a ZnDTP szerkezete. Az izopropanol és n-butanol alapú ZnDTP szilárd halmazállapotú, míg a rövid és hosszú szénláncú alkoholok keverékéből folyadék halmazállapotú termék állítható elő. Az alkil-csoportok szerkezete határozza meg a ZnDTP termikus és hidrolitikus stabilitását, valamint a reaktivitását, ami az adalék kopásgátló és EP tulajdonságait befolyásolja. Általánosságban elmondható, hogy az alkil-csoport szénlánc hosszúságának növekedésével nő a termikus stabilitás. A kitűnő kopásgátló és EP tulajdonságokon kívül a ZnDTP még hatékony antioxidáns és fém passzivátor. Az szerteágazó funkciói miatt napjainkban az egyik leginkább költséghatékony adalék, amelyet nagy mennyiségben alkalmaznak motorolajokban, lengéscsillapítókban és hidraulika folyadékokban [2, 3].



5. ábra: A cink-dialkilditiofoszfát (ZnDTP) szerkezete [2]

R alkilcsoport	Reaktivitás (kopásgátló tulajdonság)	Termikus stabilitás	Hidrolitikus stabilitás	Antioxidáns tulajdonság
R = C ₃ ↓ R = C ₈	 + -	 - +	 - +	Nincs szisztematikus hatás
R szerkezete				
Primer alkil	+/-	+	+/-	+/-
Szekunder alkil	++	-	+	+
Aril	--	++	--	-

Primer alkil csoport = $\text{—CH}_2\text{—R}$
 Szekunder alkil csoport = —CH—R
Aril = 

6. ábra: Az alkohol összetétel hatása a ZnDTP tulajdonságaira [2]

A 6. ábra összefoglalja, hogy az egyes alkil- és aril-csoportok hogyan befolyásolják a ZnDTP reaktivitását, termikus stabilitását, hidrolitikus stabilitását, valamint antioxidáns tulajdonságát. Az alkil-csoport szénatomszámának növelése a termikus és hidrolitikus stabilitást növeli, míg az anyag reaktivitását csökkenti. Az antioxidáns tulajdonságra az alkil-csoport szénatomszáma nincsen hatással. A reaktivitás, a hidrolitikus stabilitás valamint az antioxidáns tulajdonság nő, ha szekunder vagy primer alkil-csoport van a molekulában. A termikus stabilitást javítja a primer alkil-csoport és az aril-csoport jelenléte.

A ditiofoszforsav fém sóival szemben a hamumentes dialkilditiofoszforsav-O,O,S-triészterek hidrolitikus stabilitása jobb, míg az antioxidáns tulajdonságaik gyengébbek. A reaktivitásuk szintén a szubsztituensek változtatásával befolyásolható. A trifenilfoszforotionát (TPPT) a semleges tiofoszforsav-észterek közé sorolható. Kitűnő termikus stabilitása lehetővé teszi alkalmazását magas hőmérsékletű kenési helyeken [2].

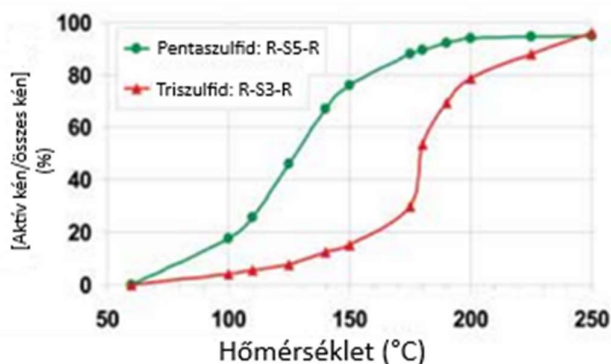
A ZnDTP-n kívül létezik még ammónium-, antimon-, molibdén-, és ólom-dialkilditiofoszfát is, de a vegyületek toxikussága és környezetkárosító hatása miatt már nem alkalmazzák ezeket [2].

3.2.3 Kénvegyületek

Valószínűleg a kén a legkorábban alkalmazott berágódásgátló adalék kenőanyagokban. Például a fémmegmunkálási folyadékok EP tulajdonságának javítása érdekében elemi kenet kevertek közvetlenül az ásványi olajhoz már a kenéstechnika kialakulásának elején [2, 3].

Az elemi kénnel szemben az olajban oldható kénvegyületek jobb oldhatóságot és a kén reaktivitásának jobb szabályozását biztosítják. Minél magasabb a vegyület kéntartalma, annál magasabb a reaktivitása és az EP hatása. Különbséget kell tenni az inaktív és aktív kénhordozók között. Az inaktív kénhordozókban a diszulfid-hidak stabil szén-kén kötést eredményeznek, ami így csak magasabb hőmérsékleten fog reagálni. Ezek a vegyületek kompatibilisebbek színesfémekkel is és kopásgátló tulajdonságokkal is rendelkeznek. Az aktív formákban kevésbé stabil poliszulfid hidak vannak jelen, amely azt eredményezi, hogy reaktívabbak a vegyületek és alacsonyabb hőmérsékleten is képesek reakcióba lépni. Az aktív kénvegyületek kitűnő EP adalékok, amelyek az összehegedést egyfajta szabályozott kopással előzik meg jelentős terhelés alatt. Színesfémekkel ezek a vegyületek hevesen reagálnak, ezért nem alkalmazhatóak ilyen felhasználási területeken, de színesfémeket jellemzően nem használnak extrém terhelésnél. Jó kopásgátló tulajdonságokkal rendelkeznek az aktív kénvegyületek telítetlen észterekben vagy zsírsavakban [2, 3].

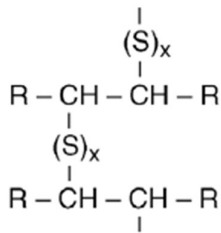
A 7. ábrán látható, hogy különböző a pentaszulfidok és a triszulfidok termikus aktivitása. A triszulfidok lassabban és magasabb hőmérsékleten adják le az aktív kenet. Ebből kifolyólag a pentaszulfidokat olyan helyen érdemes alkalmazni, ahol szükséges az aktív kén azonnali rendelkezésre állás. Ilyen például a lassú, nagy nyomatékú fémmegmunkálási folyamat. Ezzel szemben a triszulfidokat nagyobb sebességű fémmegmunkálásoknál alkalmazzák, valamint járművekben és ipari hajtóműolajokban [6].



7. ábra: Az EP adalékok aktív kéntartalma [6]

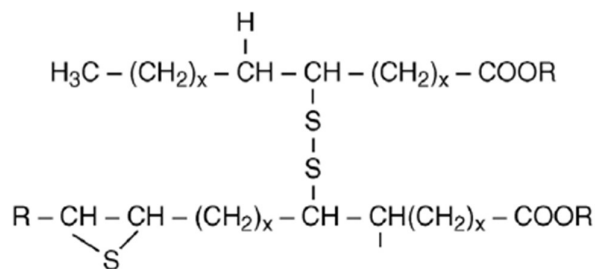
A vegyületek polaritását és így fémhez való kötődésüket a szerves szubsztituensek határozzák meg. A polaritás következő sorrendben nő: kénezett szénhidrogének, észterek, alkoholok, zsírsavak. Az ásványi olajban történő oldhatóságuk pedig az előbbi sorrendben csökken [2].

A kénezett szénhidrogéneket jellemzően olefinek direkt kénezésével állítják elő elemi kénnel, kén-hidrogén jelenlétében. Ez a módszer a termék magas kéntartalmát eredményezi, ami akár 45% is lehet rövidebb szénláncú vegyületek esetén és 10-20% hosszabb szénláncú olefineknél. Inaktív kénvegyületeket elő lehet állítani olefinek diklorodiszulfiddal történő reakciójával vagy merkaptánok diszulfiddá történő oxidációjával. Ezeket a kénezett szénhidrogéneket főként hajtóműolajokban és fémmegmunkálási folyadékokban használják fel. A kénezett szénhidrogének egyik képviselője a kénezett izobutilén (SIB), amely egy intenzív berágódásgátló adaléknak számít. A 8. ábra a kénezett szénhidrogének általános szerkezetét szemlélteti [2, 3].



8. ábra: A kénezett szénhidrogének szerkezete [2]

A kénezett zsírsavakat és zsírsavésztereket a telítetlen vegyületek kénezésével állítják elő. A kénezett zsírsavészterek szerkezete a 9. ábrán látható. Az alapanyaguk jellemzően valamilyen növényi olaj, ami lehet például a repceolaj, vagy a jojoba olaj. Utóbbi magas költségű alapanyagként számít. Sötét színű termék nyerhető kénnel történő kénezés esetén, míg kén-hidrogén alkalmazásával világos színű lesz a termék. Ezek a termékek 10-12% kenet tartalmazznak, és jó kopásgátló, valamint közepes EP adaléknak számítanak. A kénezett zsírsav-metilészterek kis viszkozitással rendelkeznek, ezért alkalmazhatóak mélyfúrásoknál [2, 3].



9. ábra: A kénezett zsírsavészterek szerkezete [2]

3.2.4 Passzív EP (PEP) adalékok

Az extrém terheléshez alkalmazott fémmegmunkálási folyadékokban használhatóak túlbázikus kalcium- és nátrium-szulfonátok, melyek az aktív kén vegyületekkel alkotnak hatékony adalékot. Ezek a vegyületek más mechanizmussal fejtik ki hatásukat, mint a berágódásgátló adalékok. Szulfonátban diszpergált koloid karbonátot tartalmazznak, amely a vassal történő érintkezés során filmet hoz létre a fémfelületen. Ez megakadályozza a fémfelületek érintkezését. Ez a folyamat nem függ a hőmérséklettől, 500 °C alatt is kialakul [2, 6].

A nafténsav ólommal vagy ónnal alkotott sója szintén javítja az EP tulajdonságokat kénvegyületekkel alkalmazva. Környezetvédelmi okokból valamint rossz termikus és oxidációs stabilitása miatt nem szívesen alkalmazzák [3].

3.2.5 Klórvegyületek

A klór volt az egyik legkorábban alkalmazott kopásgátló és berágódásgátló adalék a kenőanyagiparban. Vágóolajokban és fémmegmunkálási folyadékokban alkalmazták. [3]

A klórvegyületek képesek fém-klorid filmet képezni a fémfelületen nagy nyomáson és nedvesség jelenlétében. Ebből adódóan kitűnő EP tulajdonságokkal rendelkeznek. Jellemzően klórozott paraffinokat alkalmaznak adalékként, melyek klór tartalma 35-70%. A hidrogén-klorid kialakulásának elkerülése érdekében lúgos puffert szükséges adni a rendszerhez, ezzel megelőzve a korróziót. A klórozott adalékok 180 és 420 °C közötti hőmérsékleten válnak aktívvá [2, 6].

Környezetvédelmi és toxikológiai okokból ezeket a vegyületek egyre inkább lecserélik. Az egyik legnagyobb probléma ezekkel az, hogy dioxinok is képződhetnek, amelyek rendkívül mérgezőek [2, 3].

3.2.6 Szilárd adalékok

Szilárd adalékként használható finomra őrölt grafitpor és molibdén-diszulfid. Vészüzemi körülmények között jól alkalmazhatók, például amikor az olaj ellátás nem működik. Jó termikus stabilitásuk miatt extrém magas hőmérsékleten megfelelő megoldásnak számítanak. Kenőzsírokban általában politetrafluoroetént, kalcium-hidroxidot és cink-szulfidot alkalmaznak [2].

3.3 Kéneztett növényi olajok

A kéntartalmú adalékokat már az 1980-as évek óta alkalmazzák, de felhasználásuk továbbra is nő. Ennek egyik oka, hogy ezekkel az anyagokkal kiválthatóak a klórozott paraffinok és nehézfémek, így környezetkímélőbb megoldást jelentenek. Emiatt a területet folyamatos innováció jellemzi. Az alapanyagnak tartalmaznia kell egy vagy több kettős kötést, hogy kénezhető legyen. Ezt figyelembe véve felhasználhatók ilyen célra növényi olajok, állati zsírok és olajok, zsírsavak, szintetikus észterek, olefinek, akrilátok és metakrilátok, valamint borostyánkősav származékai [7].

A növényi olaj trigliceridek keveréke, ami alkalmazható EP adalékként is kénezett formában. Ennek legnagyobb előnye, hogy az alapanyag megújuló forrásból származik és gyorsan biodegradálódik, ezeken kívül hamumentesek és nagyon hatékony kenőanyagok. Összességében kevésbé károsak a környezetre nézve. A megfelelő növényi olaj kiválasztásánál figyelembe kell venni annak összetételét, költségeit, valamint az elérhetőségét. Így egy fenntartható alternatíva kapható a kőolajalapú termékek helyett. Ezeknek a szempontoknak leginkább a repceolaj és a szójababolaj felel meg [8].

A növényi olajok fizikai és kémiai tulajdonságai főként a telítetlen zsírsav összetételüktől függenek, amit befolyásol többek között a termesztési hely klímája, és a génmódosítás is. A növényi olajokban megtalálható zsírsavak hosszú és egyenes láncsal rendelkeznek, valamint nem-konjugált kettős kötésekkel rendelkeznek. Minél inkább telítetlen a növényi olaj, annál jobb alapanyagot jelent alapolajok és adalékok előállításához. A 1. táblázat a gyakran alkalmazott növényi olajok összetételét foglalja össze [9].

1. táblázat: Gyakran alkalmazott növényi olajok összetétele [9]

Növényi olajok	C12:0	C14:0	C16:0	C18:0	C16:1	C18:1	C18:2	C18:3	Egyéb
Szójababolaj	-	-	11-12	3	0,2	24	53-55	6-7	-
Napraforgóolaj	-	-	7	5	0,3	20-25	63-68	0,2	-
Repceolaj	-	-	4-5	1-2	0,21	56-64	20-26	8-10	9,1 (20:1)
Pálmaolaj	-	1	37-41	3-6	0,4	40-45	8-10	-	-
Rizskorpaolaj	-	-	20-22	2-3	0,19	42	31	1,1	-
Pamutmagolaj	-	1	22-26	2-5	1,4	15-20	49-58	-	-
Kókuszolaj	44-52	13-19	8-11	1-3	-	5-8	0-1	-	-
Kukoricaolaj	-	-	11-13	2-3	0,3	25-31	54-60	1	-
Mogyoróolaj	-	-	10-11	2-3	0	48-50	39-40	-	-
Szezámolaj	-	-	7-11	4-6	0,11	40-50	35-45	-	-
Sáfránymagolaj	-	-	5-7	1-4	0,08	13-21	73-79	-	-
Karanjaolaj	-	-	11-12	7-9	-	52	16-18	-	-
Jatropha olaj	-	1,4	13-16	6-8	-	38-45	32-38	-	-
Gumimagolaj	-	2-3	10	9	-	25	40	16	-
Mahua olaj	-	-	28	23	-	41-51	10-14	-	-
Tung olaj	-	-	2,67	2,4	-	7,88	6,6	80,46*	-
Neem olaj	-	-	18	18	-	45	18-20	0,5	-
Ricinusolaj	-	-	0,5-1	0,5-1	-	4-5	2-4	0,5-1	83-85*
Lenmagolaj	-	-	4-5	2-4	0-0,5	19,1	12-18	56,6	-
Olívaolaj	-	-	13,7	2,5	1,8	71	10	0-1,5	-

* Alfa-eleostearinsav. # Ricinolsav.

Az olajtartalmú magok termesztése folyamatosan növekszik az élelmezési, takarmányozási, üzemanyag és ipari célú felhasználásukból adódóan. A repce termesztés volumene 1994 és 2018 között nagyjából 3,3-szorosára nőtt, míg a megművelt területek majdnem megduplázódtak. Európában 28,7 millió tonna repcét termesztettek 2014-ben, ami az akkori globális termelés 39%-át tette ki. Európán belül Németország és Franciaország volt a két vezető termelő ország [10]. A szójatermelés volumene is folyamatosan növekszik. Globálisan 359 millió tonna szóját termesztettek 2018-ban, ami 100 millió tonnával több, mint 10 évvel előtte. Az Amerikai Egyesült Államok volt a vezető termelő, a globális termelés 35%-át adta az itt termelt szója 2018-ban. A szója legnagyobb részét élelmezési célra használták fel és mindösszesen 17%-ából készült növényi olaj [11].

A repceolaj olajsav tartalma 60 és 70% közötti. Hátránya, hogy nagy a linolsav és linolénsav tartalma. A finomított szójaolaj jó kenőanyag, de gyorsan oxidálódik, ezért alkalmazása háttérbe szorul. Különböző módszerekkel kiküszöbölhető ez a probléma, például parciális hidrogénezéssel, más növényi olajjal történő keveréssel, adalékolással [8].

3.3.1 Kénezési eljárások

A kénezéssel előállított adalékok előállítási technológia tekintetében lehetnek világosak vagy sötétek. Ezek előállítása különböző reakciómechanizmussal történik, így létezik sötét és világos kénezési eljárás is. Léteznek más eljárások is, de napjainkban ezt a kettőt alkalmazzák elterjedten [7].

a) Sötét kénezési eljárás

A sötét kénezési eljárás a legegyszerűbb, legkevésbé költséges és legrégebb óta alkalmazott módszer. A kénezéshez ortorombos kenet alkalmaznak. Az alapanyagokat reaktorba helyezik, majd az elegyet a kén olvadáspontja (112,8 °C) fölé melegítik. Katalizátor alkalmazása mellett a reakció már 120-125 °C-on lejátszódhat, míg katalizátor nélkül ez 150-160 °C hőmérsékleten zajlik. Utóbbi esetben a reakció exotermmé válik és kén-hidrogén keletkezik [7].

A sötét kénezési eljárás gyökös mechanizmusú. Az első lépésben a kén gyűrűnyitása történik meg, és ezzel kettős gyök keletkezik. Ez a lánc iniciáló lépés. A második lépésben a kettős gyök egy allil helyzetű hidrogént távolít el a telítetlen szerves vegyületből ezzel új gyököt létrehozva. Ekkor kezdődik el a láncnövekedési reakció. Ezután történik meg a kéngyűrű addíciója a szerves gyökre, majd a szerves gyökös poliszulfid reakcióba lép egy másik szerves gyökös poliszulfiddal. Ezáltal kénhidak jönnek létre ebben a lánczáró lépésben. Allil helyzetű hidrogén kilépése vagy diszproporció is lehet lánczáró lépés. A hidrogén kilépése miatt kén-hidrogén keletkezik, amellyel a világos kénezés is lejátszódik a reakcióelegyen [7].

Ezzel az eljárással keletkeznek vinil-merkaptánok, vinil-tioéterek, vinil-alkil- és vinil-dialkil-poliszulfonátok, vinil-tioketonok és kéntartalmú heterociklikus vegyületek is. A termék sötét színét és kellemetlen szagát az izomerizált kettős kötések és konjugált, kromofor kénvegyületeket tartalmazó telítetlen vegyületek (tioketonok, tiofének) okozzák [7].

A kapott termékek EP tulajdonsággal rendelkeznek, de számos hátrányuk van a megmaradt kettős kötések miatt. A hátrányaik közé sorolható, hogy a használat közben tovább polimerizálódnak, könnyen oxidálódnak és lerakódást képeznek a fémfelületen, valamint a TAN (Total Acid Number) növekedését okozzák. Ebből adódóan ezeket a termékek olyan helyeken alkalmazzák, ahol a hosszútávú stabilitás nem feltétel és a kellemetlen szag nem probléma [7].

b) Világos kénezési eljárás

A világos kénezési eljárással magasabb minőségű és jobb tulajdonságokkal rendelkező kéntartalmú adalékokat lehet előállítani, mint a sötét kénezési eljárással. Magasabb költséggel rendelkező eljárás, mert nagy nyomásnak és hőmérsékletnek ellenálló berendezések szükségesek, valamint a kén-hidrogén toxikussága miatt szigorú szabályokat kell betartani [7].

A világos kénezéshez az alapanyagot, a ként és a kén-hidrogént egy nagynyomású reaktorba vezetik, majd 120-170 °C-ra melegítik az elegyet. Alacsony forráspontú olefinek esetében a nyomás 50-60 bar, míg magasabb forráspontú olefinek esetében 2-15 bar [7].

A reakció nukleofil mechanizmussal játszódik le. A kén-hidrogén nem erős nukleofil, ezért először deprotonálódik. A keletkezett anion a kén gyűrűnyitása során reagál vele és így egy negatív töltésű poliszulfidot hoznak létre, ami már erős nukleofil és képes megtámadni a kettős kötést. Ezzel az addícióval szerves poliszulfid keletkezik, amely képes addicionálódni egy másik telítetlen szerves vegyületre és poliszulfán képződik. Ennek kénláncai merkaptánok, szulfidok és poliszulfid anionok hatására felszakadnak és a kénlánc megoszlik két vegyület között. A magas hőmérsékletből adódóan gyökök is keletkezhetnek, amely a sötét kénezés lejátszódását eredményezi, de a nukleofil mechanizmus lesz a domináns a nagy kén-hidrogén nyomás miatt [7].

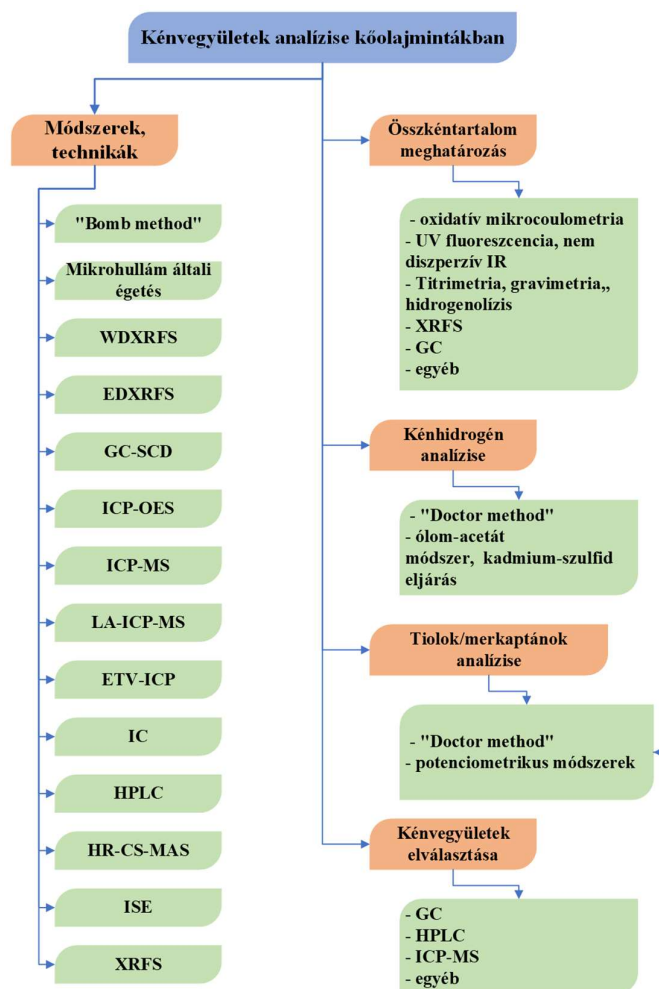
Az eljárás előnye, hogy kevesebb melléktermék keletkezik és könnyebben szabályozható. Nem lesznek kettős kötések a termékben, így jobb lesz az oxidációs stabilitás és a kellemetlen szag sem jelenik meg [7].

4. A kéntartalom meghatározás analitikai módszerei

4.1 Kőolaj és kőolajalapú termékek kéntartalmának meghatározása

A kőolaj és a kőolajalapú termékek kéntartalmának meghatározása rendkívül fontos környezetvédelmi és technológiai szempontok miatt. Az Európai Unió előírásainak megfelelően a gázolaj maximum 10 mg/kg kenet tartalmazhat. Emellett a kén a kőolaj finomítók egyes üzeimiben található katalizátorok aktivitását is csökkenthetik és korróziót okozhatnak. Ezekből adódóan az iparágban sokféle analitikai módszert fejlesztettek ki és használnak a kéntartalom meghatározására, melyek közül a leggyakrabban alkalmazottak bemutatásra kerülnek [12, 13].

A 10. ábra összefoglalja a kőolaj kéntartalmára alkalmazható analitikai módszereket, kitérve a specifikus kéntartalom meghatározásra.



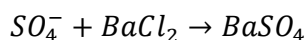
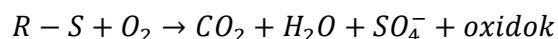
10. ábra: Módszerek a kéntartalmú vegyületek vizsgálatára kőolaj mintákban [14]

4.1.1 Összes kéntartalom meghatározása

Elterjedten alkalmazzák kéntartalom meghatározásra az ASTM D129 („bomb method”) módszert, valamint az energia diszperzív és hullámhossz diszperzív röntgenfluoreszcens spektrometriát (EDXRF, WDXRF). Ezeken kívül alkalmazható még UV fluoreszcens módszer, nem-diszperzív infravörös módszer, titráláson alapuló módszer, gravimetriás módszer, gázkromatográfia, hidrogenolízis [15].

Nagyon alacsony kéntartalom (sub-ppm) mérésére a hidrogenolízis, oxidatív mikrocoulimetria és az UV fluoreszcens módszerek alkalmasak. Átlagos kéntartalom (ppm) meghatározásához a röntgenfluoreszcens spektroszkópia, a nem-diszperzív infravörös és titráláson alapuló módszerek alkalmazhatóak. A röntgenfluoreszcens technikákkal széles tartományban határozható meg a kéntartalom, ppm mennyiségtől akár %-os mennyiségig [14].

Az ASTM D129 módszer egy hosszadalmas elemzési módszer az összes kéntartalom meghatározására, melynek 0,1-5,5 w% közöttinek kell lennie a megfelelő méréshez. Főként adalékolt kenőolajok, adalékok, kenőzsírok, és egyéb kevésbé illékony kőolaj-termék vizsgálatához alkalmazzák. A vizsgálat során megtörténik a minták oxidációja oxigén atmoszférában egy nyomás alatt lévő kaloriméterbombában. Ezután gravimetriával határozható meg a kén mennyisége bárium-szulfát formájában. Nem alkalmazható a módszer vasat, alumíniumot, kalciumot, szilíciumot, ólmot, szilícium-dioxidot, molibdén-diszulfidot, aszbesztet tartalmazó minta esetén [14, 16]. Az alábbi reakciók játszódnak le a mérés során:



A szilárd és gázolaj vagy annál nagyobb forráspontú folyékony kőolajtermékek összes kéntartalma meghatározható a Grote-Krekeler-féle vizsgálattal is. Ezt a módszert MSZ 11 733 szabvány szerint végzik leggyakrabban, ami lényegileg hasonlít az ASTM D1151-ben előírt módszerre. A vizsgálat során a mintát egy szabványos kvarc készülékben elpárologtatják és a keletkező gőzöket elégetik. Egy elnyeletőedényben abszorbeálják az égéstermékeket hidrogén-peroxidban és a keletkezett szulfátionokat bárium-kloriddal reagáltatják. A keletkezett bárium-szulfát gravimetrikusan meghatározható, melyből a kéntartalom számítható. A módszer leginkább 0,1-5,0 w% közötti kéntartalom esetén alkalmas, de akár 0,01-0,1 w% közötti kéntartalom meghatározására is alkalmas lehet [17].

A kéntartalom meghatározható Schöniger szerinti égetéssel is 0,2% feletti kéntartalmú gázolaj, fűtőolaj, bitumen, kenőolaj, paraffin esetén. A módszer nem alkalmazható kalcium-, bárium-, vagy fémorganikus-vegyülettartalmú adalékolt olajok vizsgálatára. A minta a Schöniger-lombikban elégetésre kerül oxigén jelenlétében, majd az égésterméket abszorbeálják

hidrogén-peroxid oldatban. Ezután a szulfácionok mennyiségét bárium-perklorát mérőoldattal torin-, metilénkék-indikátor jelenlétében titrálással határozzák meg [17].

Az energia diszperzív röntgenfluoreszcens spektrometrián alapuló módszerek az ASTM D4294, D6481, D7212. Mindhárom módszer széles tartományban alkalmazható a legtöbb kőolajalapú termék esetén. A vizsgálat során a mintát röntgensugárzás éri, mely után az emittált karakterisztikus röntgensugárzás kerül mérésre. Ezt összehasonlítják a kalibrációs standard mintákkal. Hátrányuk, hogy a szükséges berendezésnek magas a költsége, a röntgensugárzás biztonsági kockázatot jelent, valamint figyelembe kell venni a mátrixeffektust is. Az ASTM D6481 a leginkább alkalmas kenőolajok kéntartalmának és ezáltal adalék tartalmának meghatározásához [14, 18].

A hullámhossz diszperzív röntgenfluoreszcens spektrometriás módszerek az ASTM D2622 és D6334. A vizsgálat során a kén $K\alpha$ vonalának csúcsintenzitását mérik adott hullámhosszon. Ezt hasonlítják egy kalibrációs görbéhez. Az energia diszperzív röntgenfluoreszcens spektrometriához megegyező előnyei és hátrányai vannak a technikának [14].

Az UV fluoreszcens módszerek az ASTM D5453, D6667, D7551. A vizsgálat során a minta kéntartalmát oxidálják kén-dioxiddá, ami abszorbeálja az UV sugárzást és gerjesztett állapotba kerül. A stabil állapotba történő visszatérés során emittált sugárzást fotoelektronsokszorozóval detektálják. Előnyük, hogy széles tartományban vizsgálható a kéntartalom, nagy pontosság és megbízhatóság jellemző, valamint nincs mátrixeffektus. Az ASTM D5453 alkalmazható folyadék halmazállapotú kőolajalapú termék, míg a fent említett másik két technika csak gáz halmazállapotú minták, LPG, földgáz esetén alkalmazható [14, 19].

Az infravöröst detektáló módszerek az ASTM D1552, D4239, D5016. A vizsgálat során a kéntartalom elégetésre kerül kén-dioxiddá, melyet infravörös detektorral mérnek. Az ASTM D1552 technika alkalmazható kőolajalapú termékek és adalékok esetén, míg a fent említett másik két módszer szén és kokszt kéntartalmának meghatározására alkalmas. Az alkalmas módszerrel vizsgálhatóak kenőolajok is. A kéntartalomnak 0,22-24,2w% között kell lennie a megfelelő méréshez [14, 20].

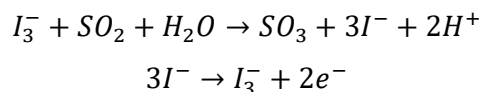
A titrálós módszerek közé tartozik az ASTM D1072 és a D2784 (Wickbold szerinti égetés), melyek gázhalmazállapotú minták esetében alkalmazhatóak. Az ASTM D1266 („lamp method”, lámpakén-meghatározás) pedig folyadék halmazállapotú kőolajtermékek nyomnyi kéntartalmának meghatározására alkalmas az adalékokat is beleértve. A kéntartalomnak 0,01-0,4w% közé kell esnie. A vizsgálat során a mintát elégetik egy megfelelő lámpa segítségével. A kén-oxidokat abszorbeálják, majd kénsavvá alakítják, melynek mennyisége meghatározható

nátrium-hidroxiddal történő titrálással vagy gravimetriásan bárium-szulfát formában [14, 21, 17].

A gázkromatográfián alapuló módszerek közé tartozik az ASTM D5504, mellyel gáz halmazállapotú minták kéntartalma határozható meg. Könnyű folyadék halmazállapotú termékek meghatározására pedig az ASTM D5623 alkalmas, melynek jó a pontossága és a precizitása. Az alkalmazott detektor egy kénszelektív detektor. A minta kéntartalmának 0,1-100 mg/kg közé kell esnie. A módszerrel az egyes kénvegyületek mennyisége is meghatározható, melyek összegzéséből kaphatunk információt összes kéntartalomra. Ezt a módszert kevésbé preferálják ilyen vizsgálatokra [14, 22].

A hidrogenolízist alkalmazó módszerek az ASTM D4045 és D4468. Utóbbi gáz halmazállapotú minták esetén alkalmazható, előbbi pedig alacsony kéntartalom esetén a legtöbb kőolajalapú termék vizsgálatára. Az ASTM D4045 vizsgálat elvégzéséhez a minta kéntartalmának 0,02-10,00 mg/kg közöttinek kell lennie. A mérés során a mintát pirolizálják, hogy a kéntartalmat kén-hidrogénné alakítsák. A kén-hidrogén és ólom-acetát kolorimetriás reakcióját detektálják. A módszer nagyon pontos és precíz. Hátránya, hogy a szükséges berendezésnek magas a költsége [14, 23].

Az oxidatív mikrocoulometriás módszerek az ASTM D3120 és D3246. Az utóbbi csak gáz halmazállapotú minták esetén alkalmas. Az ASTM D3120 technika könnyű kőolaj alapú termékek vizsgálatára használható. A mérés során a kéntartalmat oxidatív pirolízissel kén-dioxiddá alakítják, ami a titráló cellában fogyasztja a trijodid-iont. A trijodid-ion coulometriásan keletkezik. Az alábbi reakciók játszódnak le:



A módszer hátránya, hogy a szükséges berendezésnek valamint a segédgázoknak magas a költsége [14, 24].

4.1.2 Specifikus kéntartalom meghatározása

A különböző kénvegyületek detektálására alkalmasak különböző gázkromatográfiai eljárások, a „doctor method”, az ólom-acetát módszer, a kadmium-szulfát módszer, az extrakción alapuló módszerek. Ezek közül a folyadék halmazállapotú mintákra alkalmazható technikákat mutatom be részletesen [14].

Az ASTM D7041 vizsgálat gázkromatográfián alapuló eljárás, melynél lángfotometriás detektálást alkalmaznak. A módszer alkalmas könnyű szénhidrogének, motorhajtóanyagok és olajok vizsgálatára [14]. A gázkromatográfiával illékony, termikusan stabil kénvegyületek

kezelhetők. Jellemzően a szeparáció után kén kemilumineszcenciás detektort (SCD), atom emissziós detektort (AED) vagy induktív csatolású plazma tömegspektrometriát alkalmaznak [25, 26].

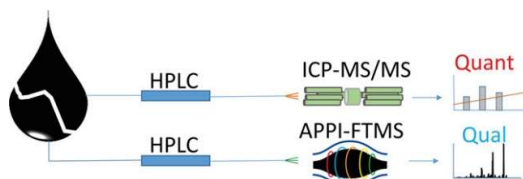
Az ASTM D4952, vagy másnéven a „Doctor method” (Doctor-próba), egy kvalitatív teszt, mellyel a merkaptánok, a hidrogén-szulfid és az elemi kén jelenlétéről kaphatunk információt. A mintát összerázzák nátrium-plumbit („Doctor-oldat”) oldattal, majd egy kis mennyiségű kenet adnak az elegyhez. Az elegy elszíneződéséből következtetnek az egyes vegyületek jelenlétére. Ha merkaptán van jelen a mintában, akkor a kénréteget elszínező, sötét ólom-szulfid keletkezik. Ekkor a teszt pozitív. Ha a teszt negatív, az azt jelenti, hogy az említett komponensek koncentrációja nem okoz gondot a felhasználás során. A módszer előnye, hogy nagyon egyszerű kivitelezni, hátránya pedig az, hogy kevésbé pontos és precíz [14, 27, 17].

A merkaptán kén meghatározása potenciometrikusan is történhet, mely során a mintát nátrium-acetát alkoholos oldatában oldják és potenciometriásan titrálják ezüst-nitrát oldattal. A referenciaelektrod egy üvegelektrod, az indikátorelektrod pedig ezüst/ezüst-szulfid elektrod. A merkaptán kén ezüst-merkaptid formájában lesz jelen. A titrálás végpontját a cellafeszültség változása jelzi. A hidrogén-szulfid jelenléte befolyásolja a mérés eredményét, ezért azt előzetesen el kell távolítani a mintából. Az ASTM D3227 standard módszer ezen alapul [14, 28].

A vágóolajok aktív kéntartalmát az ASTM D1662 standard módszer alapján határozzák meg. A vizsgálat során a mintához rézport adnak 65 °C vagy 149 °C hőmérsékleten, majd leszűrlik az elegyet. A kéntartalmat az ASTM D129 módszerrel határozzák meg a rézzel történt kezelés előtt és után. A kettő mérés különbsége megadja az aktív kéntartalmat [29].

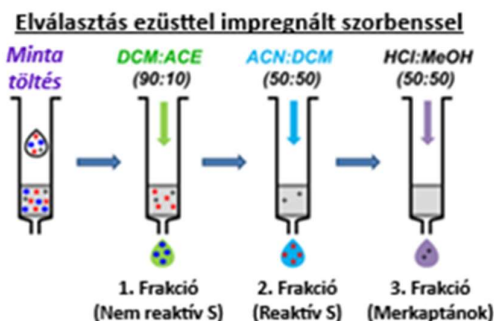
A gázkromatográfiához képest a folyadékkromatográfia limitált elválasztást biztosít, ami inkább csoportok szeparációját jelenti, mint izomerszeparációt. A vegyületek illékonysága nem fontos szempont a módszernél. Andersson és munkatársai ligandumcserén alapuló kromatográfiával (LEC) három frakciót választottak el kőolajból. Az első frakció főként kénmentes szénhidrogéneket, a második kondenzált tiofénket, a harmadik pedig szulfidokat tartalmaz. Ehhez Pd(II) állófázist alkalmaztak. A detektáláshoz alkalmazható induktív csatolású plazma tömegspektrometria (ICP-MS), viszont a kvantitatív vizsgálatnál problémát jelent az alacsony érzékenysége. Vetere és munkatársai az Andersson és munkatársai által kidolgozott eljárás alapján valósították meg a folyadékkromatográfiás elválasztást (HPLC), mely után atmoszférikus nyomású fotoionizációt (APPI) és Fourier transzformációs tömegspektrometriát (FTMS) alkalmaztak kvalitatív, és induktív csatolású plazma tandem tömegspektrometriát

(ICP-MS/MS) kvantitatív meghatározásra. Az általuk kidolgozott vizsgálat folyamata a 11. ábrán látható [30, 25].



11. ábra: Vetere és munkatársai által végzett vizsgálat folyamata [30]

Szintén a folyadékkromatográfiás módszerek közé sorolható Lobodin és munkatársai LEC technikája, mellyel ezüst állófázison három fázist különítettek el a kőolaj kéntartalmának meghatározása céljából. Az első a nem-reaktív kénvegyületeket (tiofének és diaril-szulfidok), a második a reaktív kénvegyületeket (szulfidok és diszulfidok), a harmadik pedig a merkaptánokat tartalmazó fázis. Ezeket a fázisokat szemlélteti a 12. ábra és a 13. ábra. Az említett fázisokat gázkromatográfián alapuló módszerekkel (GC, GC x GC-SCD, GC-MS) és Fourier transzformációs ion ciklotron rezonancia tömegspektrometria (FT-ICR MS) módszerrel elemezték. Ezen kívül alkalmazható lehet röntgen fluoreszcencia vagy induktív csatolású plazma égő tandem tömegspektrometria is. A merkaptánok meghatározására az ASTM D3227 a preferált módszer [31].



12. ábra: A reaktív és nem-reaktív kénvegyületek elválasztása LEC technikával ezüsttartalmú állófázison [31]



13. ábra: Reaktív és nem-reaktív kénvegyületet tartalmazó frakciók [31]

4.2 A kéntartalom meghatározás módszerei a gumiiparban

A gumiiparban a vulkanizáláshoz jellemzően kenet alkalmaznak. A kész termékek összes vagy specifikus kéntartalmát ritkán határozzák meg [32]. Az alábbiakban néhány alkalmazott módszer kerül bemutatásra.

A gumiiparban a kén két formáját használják jellemzően a gumiban történő oldhatóságuk alapján. Az oldhatatlan kéntartalmat a polimerizált formában lévő kén adja, míg az elemi kén az oldható forma [33].

A kéntartalmú minták oldhatatlan kéntartalmának meghatározására alkalmazható az ASTM D4578-89 mérési módszer. A vizsgálat szén-diszulfiddal vagy toluollal történő extrakción alapul, melyek az oldható elemi ként oldják [33, 34].

Hauser és Smith röntgensugár segítségével vizsgálták a vulkanizált gumi szerkezetét. Meyer és Hohenemser javasolta először a metil-jodid alkalmazását a monoszulfid kén meghatározására, ami után Selker és Kemp sikeresen használták a hidrogén-jodidot merkaptán meghatározására titrálással. Westlake pedig az infravörös (IR) spektroszkópiát tartotta megfelelőnek [35].

4.3 Kénezett (növényi) olajok kéntartalmának meghatározása

Yueping Cao és munkatársai a kénezett zsírsavak tribológiai vizsgálatát végezték, mely során a kénezést követően infravörös (IR) spektroszkópiát alkalmaztak a komponensek meghatározására [36].

Takaki és munkatársai a kénezett EP adalékok vizsgálatához NMR-t alkalmaztak. Ezzel a kénezett olefinek és kénezett észterek alkil-csoportjainak szerkezetét, valamint a kénláncok hosszát határozták meg [37].

Li és munkatársai a fokhagymaolaj EP adalékként történő alkalmazását vizsgálták. A fokhagymaolaj szerves kénvegyületeket tartalmaz. Az összetétel meghatározásához gázkromatográfiát és tömegspektroszkópiát alkalmaztak. A 14. ábrán látható a vizsgálatuk egyik eredménye, a fokhagymaolajban található kénvegyületek [38].

Ssz.	Retenciós idő (perc)	Kémiai szerkezet
1	3.636	
2	4.353	
4	6.323	
6	8.557	
7	9.296	
3,5,8	5.276, 7.187, 10.89	Más, oxigént és/vagy nitrogént tartalmazó vegyület

14. ábra: Li és munkatársai által vizsgált adalék összetétele [38]

4.4 Egyéb kén tartalom meghatározási módszerek

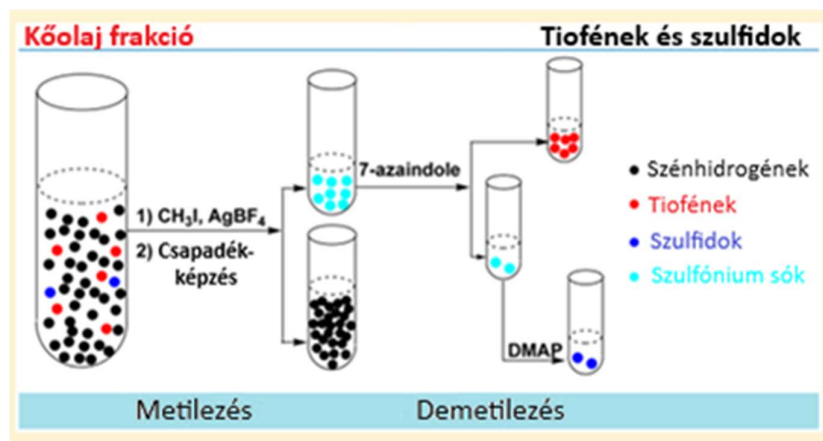
Olivella és munkatársai destruktív és nem-destruktív módszerekkel vizsgálták a fosszilis energiahordozók, főként a szén kén tartalmát. Az ASTM D2492 módszert alkalmazzák a leggyakrabban szén esetén a pirit és szulfát forma direkt meghatározására, valamint a szerves kén tartalom becslésére. Analitikai pirolízist is vizsgáltak, mely után gázkromatográfiát és tömegspektrometriát alkalmaztak a komponensek detektálására. Az röntgenfotoelektron spektroszkópia (XPS) egy alkalmas technika a redukált és oxidált kén formák kvalitatív meghatározására és mivel a szén nem-vezető, ezért pontatlan mérést eredményez az oxidált formák esetén. Általánosságban az abszorpciós él közelében található finom szerkezettel foglalkozó röntgenabszorpciós spektroszkópiás (XANES) technika megfelelő érzékenységgel rendelkezik a kénvegyületek kvalitatív és kvantitatív meghatározására [39].

4.5 Kénvegyületek elválasztása

A kén tartalom specifikus meghatározásához általában elengedhetetlen a kénvegyületek egymástól történő elválasztása és csoportonként történő vizsgálata. Az alábbiakban bemutatásra kerül néhány alkalmas módszer.

Wang és munkatársai metilezéssel és demetilezéssel választották el egymástól a tioféneket és a szulfidokat kőolajból. A legnagyobb kihívást a szénhidrogén mátrix komplex összetétele jelenti ebben az esetben. Először a kén tartalmú vegyületeket szulfónium sókká alakították, amelyek nem oldódnak apoláris oldószerekben, így csapadékként eltávolíthatóak az elegyből. Ezután demetilezéssel visszanyerték a tioféneket és szulfidokat. A 15. ábra

szemlélteti ezt a folyamatot és az alkalmazott reagenseket. Az egyes frakciókat gázkromatográfiával és tömegspektrometriával tovább vizsgálták [40].



15. ábra: Tiofének és szulfidok elválasztása metilezéssel és demetilezéssel [40]

Dorothy Haresnape és munkatársai 1949-ben a kőolajpárlatokban előforduló kénvegyületeket elválasztását vizsgálták szilikagéllal töltött oszlopon. Az egyes vegyületek megkötődésének erőssége a következő sorrendben nő: aromás szénhidrogének, tiofének, alkántiolok, alkán-diszulfidok, aromás és cikloalkán-tiolok, alkán-szulfidok, ciklikus szulfidok. Az elválasztás folyamatát Abbe-féle refraktométerrel követték. Eluensként amil-alkoholt és etil-alkoholt használtak. Utóbbival élesebb elválasztást értek el [41].

Katasonova és munkatársai oldószeres extrakcióval választották el a kénvegyületeket a kőolajból. Az extraktum kéntartalmát energiadisziperzív röntgenfluoreszcens spektrometriával határozták meg, majd ez egyes vegyülettípusok elválasztása után újra meghatározták a kéntartalmat. A két eredmény különbségéből következtettek az egyes vegyületek mennyiségére. A hidrogén-szulfidot kadmium-kloriddal, az elemi kenet higannyal, a merkaptánokat AgNO_3 oldattal és vastartalmú ammónium-szulfát alkoholos oldatával, a diszulfidokat jeges ecetsavval és cinkporral, a szulfidokat higany-nitrát porral választották el a mintából csapadék formában. A maradék kén jellemzően tiofének és benzotiofének formájában van jelen, amit GC-MS segítségével vizsgáltak [42].

5. UV-VIS spektroszkópia elméleti alapjai

A spektrofotometria a szelektív fényelnyelésen vagy általánosabban az elektromágneses sugárzás szelektív abszorpcióján alapul. Minőségi elemzés az elnyelési sávok hullámhosszának meghatározásával, mennyiségi elemzés pedig az elnyelés nagyságának mérésével valósítható meg [43].

A hullámhossz alapján különböző tartományokra oszthatjuk a mérések során alkalmazott elektromágneses sugárzást: 200-400 nm hullámhossz-tartományt ultraibolya (UV), míg a 400-800 nm hullámhossz-tartományt látható fény (VIS) tartományának nevezzük. Ezen sugárzások elnyelésekor a molekulák elektroneloszlása megváltozik, az egyes elektronok gerjesztődnek, a molekula energiája nő. Ez a folyamat együtt jár a besugárzásra használt fény intenzitásának csökkenésével. Az energiaváltozás az anyagi minőségtől és a fényt elnyelő részecskék mennyiségétől is függ, így minőségi és mennyiségi információt is szolgáltat. Egy molekula azon részeit, amelyek elnyelik a fényt, kromofornak nevezzük, azt az energiatartományt pedig, ahol az adott kromofor elnyel, elnyelési sávnak [43].

Analitikai alkalmazhatóság szempontjából az UV-VIS tartomány csak kevésbé alkalmazható minőségi elemzésre, mivel a különböző csoportokra jellemző abszorpciós egymással átfedésben lehetnek. Az UV-VIS spektrofotometriát ellenben széleskörűen alkalmazzák kvantitatív meghatározásra. Ennek alapja a Bouguer-Lambert-Beer törvény, amelyet az 5.1 számú egyenlet ír le. A fény oldaton való áthaladása közben számos kölcsönhatásnak van kitéve: egy része visszaverődik a felületen (reflexió), az oldat belsejébe hatolva fényelnyelődés (abszorpció) és szóródás következtében csökken az intenzitása, a fennmaradó rész pedig változatlanul áthalad (transzmisszió). Az oldatban a molekulák kölcsönhatásba lépnek a megvilágító fény fotonjaival, és azokból energiát nyelnek el. A molekulák energiafelvétele pedig a fényintenzitás csökkenését vonja maga után. Az, hogy milyen hullámhossz-sávokban történik meg az elnyelés (milyen az oldaton átengedett fény spektrális összetétele) az oldat anyagi minőségétől, intenzitása pedig a koncentrációtól és az átvilágított réteg vastagságától [43].

$$I = I_0 * 10^{-acl} \quad (5.1)$$

ahol

I: az átengedett fény intenzitása,

I₀: a belépő fény intenzitása,

c: az oldat koncentrációja,

l : a réteg vastagsága (mintatartó szélessége),

α : moláris abszorpciós koefficiens (függ az anyagi minőségtől, hőmérséklettől, nyomástól és a megvilágító fény hullámhosszától).

Az intenzitásokra igaz az alábbi egyenlőség:

$$I_0 = I_T + I_A + I_R \quad (5.2)$$

ahol

I_T : a transzmittált fény intenzitása

I_A : az abszorbeált fény intenzitása

I_R : a reflektált fény intenzitása.

Az abszorbancia definíció szerint az alábbi egyenlettel fejezhető ki:

$$A = \lg \frac{I_0}{I} \quad (5.3)$$

Az 5.1 és 5.3 egyenletek alapján az abszorbancia a következőképpen fejezhető ki:

$$A = \alpha * l * c \quad (5.4)$$

Az α a definíció értelmében megegyezik annak a rétegvastagságnak a reciprokéval, amelyen áthaladva a fényintenzitás eredeti értékének tizedére csökken [43].

Az I/I_0 hányadosat áteresztőképességnek, azaz transzmittanciának nevezik. Ennek értéke 0 és 1 (vagyis 0 és 100% transzmisszió) között változhat. A százalékban mért áteresztés negatív logaritmus az abszorpció (5.5 -5.6 egyenlet) [43].

$$A = \lg \frac{I_0}{I} \quad (5.5)$$

$$100 * \frac{I_0}{I} \quad (5.6)$$

Az abszorpciós spektrofotométerek legfontosabb alkotóeleme egy olyan fényforrás, amely a teljes mérési (UV-VIS) hullámhossztartományt lefedő folytonos „fehér” fényt sugároz ki. A mintatartó küvetta üvegből, műanyagból vagy kvarcból készülhet. Az UV tartományba eső spektrumok felvételéhez szükséges a kvarcküvetta alkalmazása, mert a más anyagból készült küvetta maguk is elnyelik az UV-fényt. A küvetta keresztülhaladó fénysugár intenzitását egy detektor mérni [43].

Az abszorpciós spektrofotometriás mérés során a beeső fény intenzitását az oldatban való abszorpció mellett a szóródás és visszaverődés is csökkenti. Utóbbiaknak a mért jelhez való

hozzájárulását a mérés pontossága érdekében állandó értéken kell tartani, vagy elhanyagolhatóvá kell tenni. Ezért pl. a mérés során ügyelni kell arra, hogy a kivetta azon oldalai, amelyen a méréshez használt fénysugár keresztülhalad, a lehető legtisztábbak legyenek. További hibaforrás, ha az optikai felületnek a beeső fénysugárral bezárt szöge mintáról mintára változik (nem áll függőlegesen a kivetta), ami változó mértékű visszaverődést és ezzel a beeső fénysugár intenzitásában ingadozásokat okoz. Általában elkerülendő még az is, hogy a mérendő oldat csapadékos legyen vagy kolloid részecskék legyenek benne, ez ugyanis úgynevezett alapvonaleltolódást (az abszorpciós spektrum konstans értékkel való pozitív irányú eltolódását) eredményezi. Bármely hullámhosszon is hajtjuk végre a mérést, nem várható, hogy ott kizárólag a célmolekula kromoforjának fényelnyelése okozzon csökkenést a beeső fény intenzitásában: az oldószernak és magának a kivettnak is van valamennyi „saját” elnyelése. Az ezek által okozott fényvesztéséget mindig korrekcióba kell venni. Ezt egy úgynevezett vakoldat segítségével lehetséges, amelyben a kromoforon kívül minden, a mérendő mintában is jelenlevő komponens megtalálható [43].

UV-látható spektrofotometria alkalmazásával csak olyan anyagok mérhetők, amelyek a $200\text{ nm} \leq \lambda \leq 800\text{ nm}$ tartományban fényt nyelnek el. Az ismeretlen oldat koncentrációjának pontos meghatározásához először mindig ki kell választani egy olyan hullámhosszt, amelyen a mintának értékelhető fényelnyelése van. Ezt a hullámhosszt általában úgy választjuk meg, hogy az a célmolekula spektrumának valamelyik abszorpciós maximumában legyen. Ezt követően egy kalibráló oldatsor (ennek egyes tagjai pontosan ismert koncentrációban tartalmazzák a mérendő vegyületet) segítségével meghatározzuk az abszorbancia koncentrációfüggését. Ennek eredményeként előáll a kalibrációs görbe, amely alakja egyenes, ameddig a rendszer követi a Lambert-Beer törvényt. Ezt követően az analizálandó oldat mérését teljesen azonos módon elvégezzük, majd a kalibrációs görbéről (egyenesről) egyszerűen leolvasható az ismeretlen oldat koncentrációja. Az eljárás pontossága numerikus módszerek számítógépes alkalmazásával (lineáris regresszió) nagymértékben növelhető. A meghatározás pontosságát csökkenti, ha a kalibráló- és mintaoldatok háttérabszorbanciája jelentősen eltér, vagy mátrixhatás lép fel. Ilyen esetekben a standard addíciós módszert alkalmazhatjuk [43].

A módszer előnye a nagy érzékenység, nagy pontosság, egyszerűség, gyorsaság, valamint a kis mintaigény. Hátránya, hogy hozzátétőlegesen szükséges a meghatározandó komponensek ismerete [43].

6. Induktív csatolású plazma atomemissziós spektrometria (ICP-AES)

Az ICP-AES módszer egy kvantitatív elemanalitikai módszer, amely a vizsgált elem mintabeli összes koncentrációjának meghatározására alkalmas. A plazma magas hőmérsékletű részben ionizált gáz, amelyet rádiófrekvenciás generátorral állítanak elő rendszerint argon gázban. Ez atomizált állapotba hozza a minta komponenseit, így a molekulák az őket alkotó atomokra bomlanak, melyek aztán elektront adnak le és vesznek fel, miközben az elemre jellemző karakterisztikus hullámhosszúságú sugárzást bocsát ki. Ezt analizálják a mérés során. A minta atomizációja és termikus gerjesztése ICP forrás alkalmazásával történik [44].

A magas plazma hőmérséklet révén minden vegyület nagymértékben atomizálódik, valamint a hatékony termikus gerjesztés miatt ionizáció is végbe megy. Ebből fakadóan az emissziós spektrumok intenzívek, ami alacsony kimutatási határt biztosít, ami ppb tartományba esik. További előnye, hogy nagyteljesítményű módszer, a legtöbb elemet képes kimutatni, így akár 70 elem egyidejű elemzésére is alkalmas. Hátrányai közé tartozik a plazma szerves oldószerekre való érzékenysége [44].

Folyadék halmazállapotú minta elemzése esetén a minta beporlasztásra kerül a plazmába. Itt atomok és ionok keletkeznek, majd a gerjesztett állapotuk megszűnése során emittált fényt detektálják és mérik a hullámhosszát, valamint intenzitását. Ismert koncentrációjú minták segítségével felvehető egy kalibrációs egyenes, amellyel meghatározható az ismeretlen összetételű minta koncentrációja [44].

7. Energiadisziperzív röntgenfluoreszcens spektroszkópia elméleti alapjai

A röntgenfluoreszcencia (XRF) analízis általánosan elterjedt roncsolásmentes vizsgálat többek között az iparban is, amely széles koncentrációtartományban, de csak közepes érzékenységgel teszi lehetővé a meghatározást [44].

Egy anyag belső elektronhéján ionizációt létrehozva, kilép onnan egy elektron és egy betöltetlen nivó marad a helyén. Ha ez elektromágneses sugárzás-anyag kölcsönhatásának az eredménye, akkor a fotoelektromos effektus jelenségéről beszélhetünk. Röntgenfluoreszcencia esetén a gerjesztett állapot az atom karakterisztikus foton kibocsátásával szűnik meg és az atomra jellemző energiájú elektromágneses sugárzás keletkezik. A röntgenfluoreszcens elemanalízis lényege tehát az, hogy a röntgengerjesztés után kibocsátott karakterisztikus röntgensugárzás energiájának vagy hullámhosszának mérésével a mintát alkotó elem rendszámára következtetünk. A kettő közötti összefüggést az alábbi egyenlet írja le [44].

$$E_K = \frac{3}{4} R h c (Z - \sigma)^2 \quad (7.1)$$

ahol

E_K : a Z rendszámú elem K vonalának energiája,

R : a Rydberg-állandó,

h : a Planck-állandó,

c : a fénysebesség,

σ : egy állandó szám.

Az XRF teljesítőképessége egy adott minta esetén nagymértékben a gerjesztő forrás kiválasztásán múlik. A karakterisztikus röntgensugárzás kiváltható fotonokkal és töltött részecskékkel való gerjesztéssel is. Leggyakrabban röntgensöves gerjesztést alkalmaznak, amely jelentősége nőtt a hordozható kisteljesítményű röntgensövek elterjedésével [44].

A detektálás módja vagy energia- vagy hullámhosszmérés, így beszélhetünk az energiadisziperzív és hullámhosszdisziperzív mérés technikáról. Az energiadisziperzív detektáláskor a röntgenfotonok energiája kerül mérésre és ilyenkor a detektorba jutó fotonok energiájával arányos töltésimpulzusok keletkeznek, amelyet egy elektronikus egység dolgoz fel. Ez multieleemes módszernek tekinthető a hullámhosszdisziperzív detektálással szemben. Elmondható, hogy az energiadisziperzív röntgenfluoreszcens spektrométerek ára kedvezőbb, mivel elég kevésbé intenzív gerjesztőforrás használata is. Ellenben az EDXRF specifikussága

rosszabb és a csúcsok alatti háttér nagyobb, mint hullámhosszdiszperzív XRF (WDXRF) esetén [44, 45].

Mennyiségi meghatározás során EDXRF esetén az intenzitást a csúcsok alatti terület, míg WDXRF esetén a csúcsok magassága adja. Általában referenciaminták mérésével kalibrációt készítenek, amely leírja a koncentrációk és az intenzitások közötti kapcsolatot. Majd ez alapján meghatározhatóvá válik az ismeretlen koncentrációjú minta koncentrációja az intenzitások mérésével. Az EDXRF esetén a kvantitatív analízis pontosságát nagymértékben meghatározza a spektrum-kiértékelés lépése. Elterjedt kiértékelési mód a kísérleti spektrum matematikai függvénnyel történő illesztése, amely során az $y(i)$ kísérleti adatok és az $y_{fit}(i)$ illesztőfüggvény értékei közötti eltérések súlyozott négyzetösszegét (χ^2) nemlineáris legkisebb négyzetek módszerével minimalizálják [44, 45].

$$\chi^2 = \frac{1}{n - m} \sum_i \frac{[x(i) - y_{fit}(i)]^2}{y(i)} \quad (7.2)$$

ahol

$y(i)$: a kiértékelendő spektrumban az i -edik csatornához tartozó mért beütésszám,

$y_{fit}(i)$: az illesztőfüggvény erre a csatornára számított értéke

n : az illesztéshez figyelembe vett csatornák.

8. Kísérleti munka

A kísérleti munkám célja a MOL-LUB Kft. által előállított kénezett EP adalékok kéntartalmának meghatározására alkalmas analitikai módszer fejlesztése, amely gyors vizsgálatot tesz lehetővé a gyakorlatban. Továbbá célom volt a módszer megbízhatóságának vizsgálata is, valamint az eredmények összevetése más módszerek eredményeivel. Jellemzően az UV-VIS spektroszkópiás vizsgálatok gyors, egyszerű, rutinszerű meghatározást tesznek lehetővé, ezért ennek a mérési módszernek az alkalmasságát vizsgáltam.

A kísérleti munkámhoz *Avantes AvaSpec-DUAL Starline* spektrofotométert használtam. Az UV-VIS fénytartományt az *Avantes AvaLight-D(H)-S* fényforrás biztosította. Az alábbi ábrán az alkalmazott készülék látható. A mérésekhez 10 mm, 3,8 ml paraméterekkel rendelkező kvarc mintatartó küvétát használtam.



16. ábra: Az alkalmazott spektrofotométer és fényforrása

8.1 Felhasznált anyagok

A kísérleti munkám során vizsgált kénezett olajokat a MOL-LUB Kft. állította elő, valamint a 2. táblázatban és a 3. táblázatban elérhető adatokat is rendelkezésemre bocsátották.

A vizsgált kénezett olajok elemi kénnel történő sötét kénezési eljárással készültek. A sűrűséget MSZ EN ISO 12185:1998, a kinematikai viszkozitást MSZ EN ISO 3104:1996, a kéntartalmat ASTM D 6481-14 (energia diszperzív röntgenfluoreszcens spektrometria - EDXRFS), az aktív kéntartalmat pedig ASTM D 1662-07 szabvány szerint határozták meg.

2. táblázat: A kénezett FAME adalékok tulajdonságai

Tulajdonság	Mértékegység	FAME 15%	FAME 20%	FAME 23%
Kénezendő alapolaj	-	FAME	FAME	FAME
Kénezőszer	-	elemi kén	elemi kén	elemi kén
Kénezőszer mennyisége	<i>m/m%</i>	15	20	23
Eljárás	-	sötét kénezés	sötét kénezés	sötét kénezés
Külső	-	sötétbarna folyadék	sötétbarna folyadék	sötétbarna, enyhén viszkózus folyadék
Sűrűség (20°C)	<i>g/cm³</i>	0,9884	1,0257	1,0484
Kinematikai viszkozitás (40°C)	<i>mm²/s</i>	24,7	45,0	63,5
Kinematikai viszkozitás (100°C)	<i>mm²/s</i>	5,46	7,82	9,61
Kéntartalom	<i>m/m%</i>	15,54	19,210	22,760
Aktív kéntartalom	<i>m/m%</i>	7,89	17,47	22,03

3. táblázat: A kénezett olívapogácsa olaj és alfa-olefinek tulajdonságai

Tulajdonságok	Mértékegység	Olívapogácsa 15%	C12-14	C14-16	C16-C18
Kénezendő alapolaj	-	olívapogácsa olaj	C12-14 alfa-olefin	C14-16 alfa-olefin	C16-18 alfa-olefin
Kénezőszer	-	elemi kén	elemi kén	elemi kén	elemi kén
Kénezőszer mennyisége	m/m%	15	10	10	10
Eljárás	-	sötét kénezés	sötét kénezés	sötét kénezés	sötét kénezés
Külső	-	sötétbarna, viszkózus folyadék	sötétbarna folyadék	sötétbarna folyadék	sötétbarna folyadék
Sűrűség (20°C)	g/cm ³	0,9980	0,8353	0,8435	0,8516
Kinematikai viszkozitás (40°C)	mm ² /s	1 036,0	2,9	4,5	10,5
Kinematikai viszkozitás (100°C)	mm ² /s	99,82	1,18	1,74	2,23
Kéntartalom	m/m%	16,550	10,340	10,000	10,000
Aktív kéntartalom	m/m%	6,86	9,37	7,89	6,45

A spektrofotometriás vizsgálatához a kénezett növényi olajokat butoxietanol oldószerben oldottam. Emellett elemi kénnel készült oldat is vizsgálatra került. Az oldatok koncentrációja minden esetben 1 g/l volt. A 4. táblázat tartalmazza az egyes minták kéntartalmát.

4. táblázat: Egyes minták kéntartalma

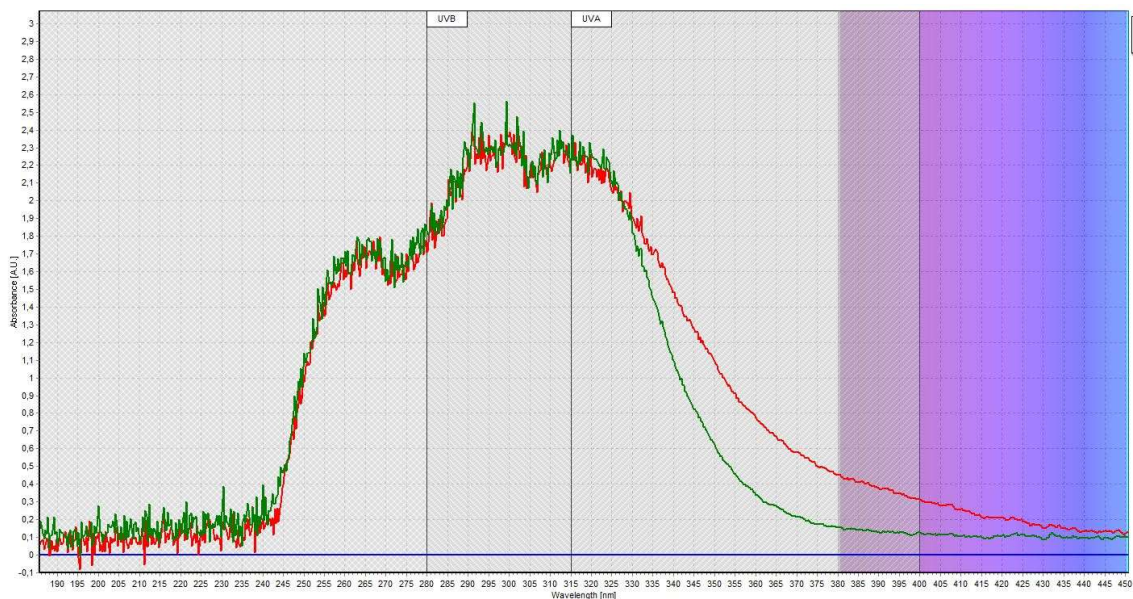
Minta	Kéntartalom [g/l]
FAME 23%	0,2276
FAME 20%	0,1921
FAME 15%	0,1554
Olívapogácsa 15%	0,1655
C12-14	0,1034
C14-16	0,1000
C16-18	0,1000

8.2 Kalibráló oldatsor

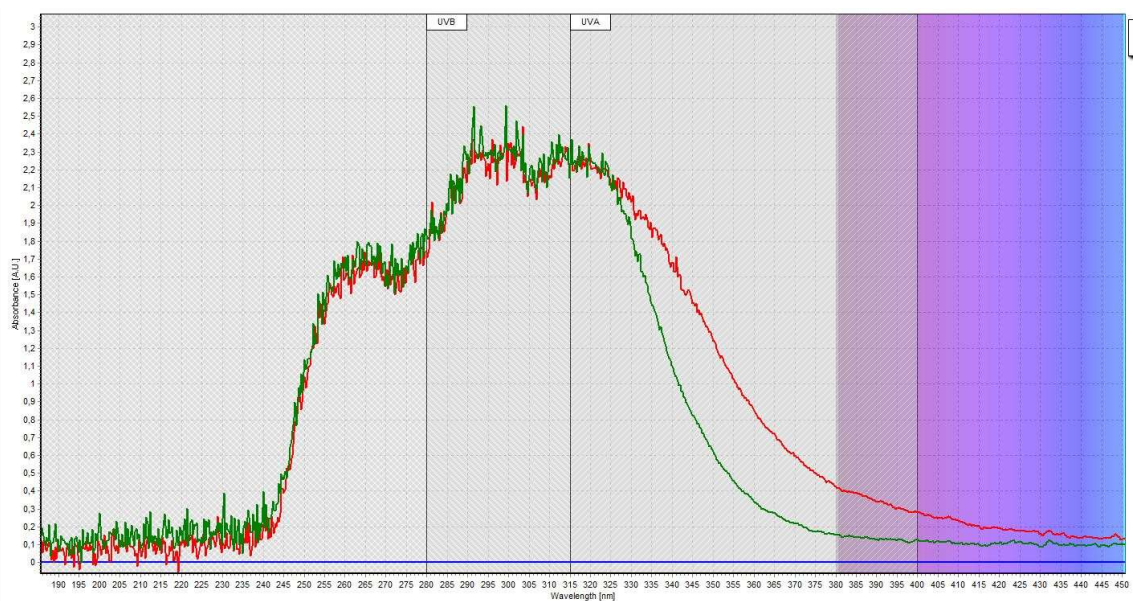
Kalibráló oldatsorként használtam a FAME mintákat. A mérések eredményeit a következőkben mutatom be.

8.2.1 Abszorpciós spektrumok

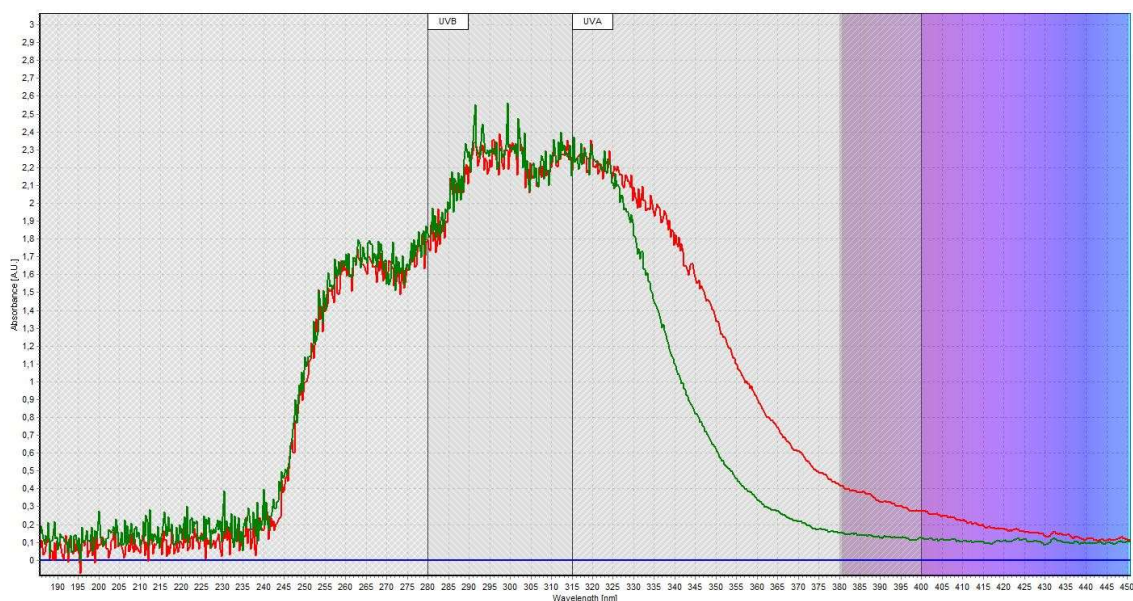
Az alábbi ábrák az egyes minták spektrumát ábrázolják. Mindegyik ábrán zöld színnel megjelenik az elemi kén spektruma is.



17. ábra: A FAME 15% minta spektruma



18. ábra: A FAME 20% minta spektruma



19. ábra: A FAME 23% minta spektruma

8.2.2 Mérési eredmények vizsgálata

Az 5. táblázat összefoglalja a kénre jellemző hullámhosszok, valamint a spektrumokban látható jellemző hullámhosszoknál mért abszorbanciát.

5. táblázat: Mérési eredmények

	Hullámhossz [nm]	266	292	312	320	324	330	340	350	360
Abszorbancia [-]	Elemi kén	1,79	2,59	2,43	2,37	2,26	1,92	1,17	0,65	0,50
		1,80	2,53	2,41	2,36	2,44	1,80	1,23	0,67	0,35
		1,78	2,61	2,39	2,36	2,30	1,89	1,17	0,65	0,54
	FAME 23%	1,74	2,26	2,38	2,17	2,31	2,14	1,83	1,35	0,87
		1,63	2,46	2,41	2,21	2,35	2,21	1,86	1,30	0,84
		1,73	2,27	2,33	2,27	2,32	2,16	1,89	1,30	0,92
	FAME 20%	1,72	2,27	2,15	2,18	2,12	2,03	1,58	1,21	0,79
		1,68	2,29	2,20	2,14	2,07	2,00	1,62	1,20	0,82
		1,69	2,30	2,24	2,19	2,11	1,81	1,58	1,20	0,80
	FAME 15%	1,65	2,33	2,00	2,24	2,24	1,88	1,56	1,04	0,74
		1,76	2,44	2,02	2,22	2,23	1,97	1,51	1,04	0,70
		1,71	2,42	2,04	2,27	2,22	2,02	1,51	1,05	0,72

Az egyes mérési eredmények átlagértékét $n=3$ párhuzamos mérés alapján a 8.2.2.1 számú képlettel, a korrigált tapasztalati szórást a 8.2.2.2 számú képlettel, míg az átlagértékek szórását a 8.2.2.3 számú képlettel számítottam ki.

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (8.2.2.1)$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (8.2.2.2)$$

$$s_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (8.2.2.3)$$

Az átlag megbízhatósági intervallumát t-eloszlás alapján számítottam ki a 8.2.2.4 számú képlet segítségével. A t tényező értéke 95%-os megbízhatósági szinten 3,182.

$$\bar{x} \pm t \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (8.2.2.4)$$

A 6. táblázat tartalmazza az egyes mérési eredmények átlagát, korrigált tapasztalati szórását, az átlag szórását, valamint az átlag megbízhatósági intervallumát 95%-os konfidencia szinten. A megbízhatósági intervallumokat százalékban kifejezve is megadtam, ennek elfogadási határa 5% volt. A táblázatban jelölésre kerültek az előlotti értékek.

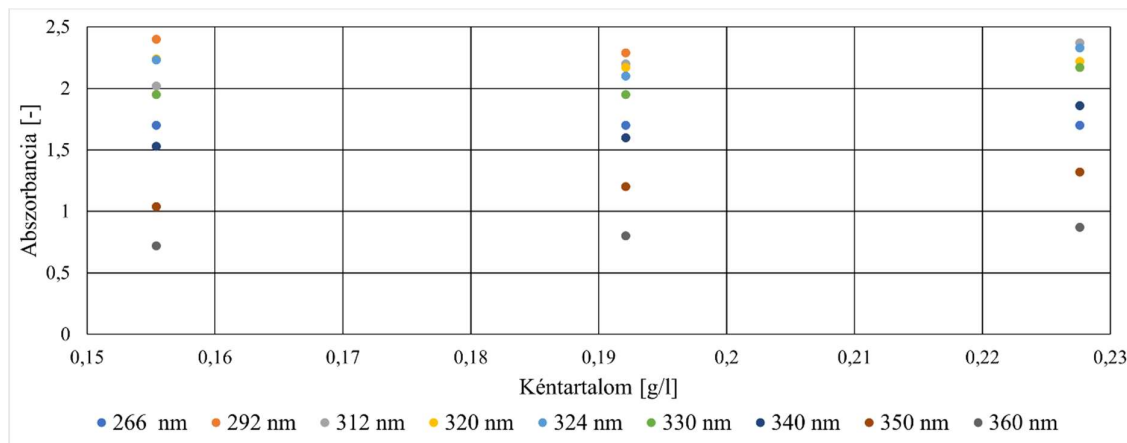
Látható, hogy bizonyos hullámhosszoknál nagy a megbízhatósági intervallum, de emellett 312 nm esetén a mérési eredmények megbízhatósági intervallumai $\pm 5\%$ -on belül vannak. Ez azt jelenti, hogy a mérési eredmények szórása elfogadható és alkalmas lehet kalibrációhoz.

6. táblázat: Mérési eredmények értékelése

	Hullámhossz [nm]	266	292	312	320	324	330	340	350	360
Elemi kén	Átlag	1,79	2,57	2,41	2,37	2,33	1,87	1,19	0,66	0,47
	Korrigált tapasztalati szórás	0,01	0,04	0,02	0,01	0,10	0,06	0,03	0,01	0,10
	Átlagérték szórása	0,01	0,02	0,01	0,00	0,05	0,04	0,02	0,01	0,06
	Átlag megbízhatósági intervallum	0,01	0,06	0,03	0,01	0,14	0,09	0,05	0,02	0,14
	Megbízhatóság [%]	0,79	2,32	1,19	0,40	5,85	4,80	3,91	2,70	30,21
FAME 23%	Átlag	1,70	2,33	2,37	2,22	2,33	2,17	1,86	1,32	0,87
	Korrigált tapasztalati szórás	0,06	0,11	0,04	0,05	0,02	0,04	0,03	0,03	0,04
	Átlagérték szórása	0,04	0,06	0,02	0,03	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02
	Átlag megbízhatósági intervallum	0,09	0,16	0,06	0,07	0,03	0,05	0,04	0,04	0,06
	Megbízhatóság [%]	5,20	6,80	2,44	3,23	1,41	2,37	2,22	3,28	6,55
FAME 20%	Átlag	1,70	2,29	2,20	2,17	2,10	1,95	1,60	1,20	0,80
	Korrigált tapasztalati szórás	0,02	0,02	0,04	0,03	0,02	0,12	0,02	0,01	0,01
	Átlagérték szórása	0,01	0,01	0,03	0,01	0,01	0,07	0,01	0,00	0,01
	Átlag megbízhatósági intervallum	0,03	0,02	0,06	0,04	0,04	0,17	0,03	0,01	0,02
	Megbízhatóság [%]	1,85	1,06	2,86	1,66	1,68	8,76	1,90	0,75	2,42
FAME 15%	Átlag	1,70	2,40	2,02	2,24	2,23	1,95	1,53	1,04	0,72
	Korrigált tapasztalati szórás	0,05	0,06	0,02	0,02	0,01	0,07	0,03	0,01	0,02
	Átlagérték szórása	0,03	0,03	0,01	0,01	0,00	0,04	0,02	0,00	0,01
	Átlag megbízhatósági intervallum	0,08	0,08	0,03	0,03	0,01	0,10	0,04	0,01	0,03
	Megbízhatóság [%]	4,51	3,45	1,45	1,56	0,50	5,26	2,45	1,02	4,66

8.2.3 Kalibrációs egyenes felvétele

Az egyes hullámhosszokon mért abszorbanciák átlagát ábrázoltam a kéntartalom függvényében, amely az alábbi ábrán látható. Az elemi kén minta eredményeit a továbbiakban nem vizsgáltam, mivel más a környezete, ami megváltoztatja a kalibrációs görbét (ún. mátrixhatás). Az elemi kén minta mérése információt szolgáltatott a kén jellemző elnyelési spektrumáról.



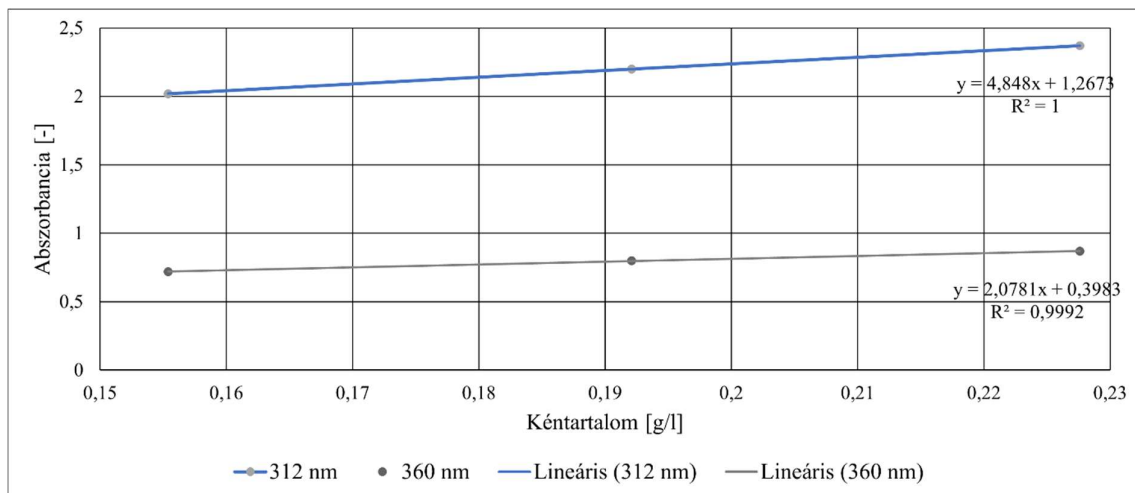
20. ábra: Az adott hullámhosszokon mért abszorbancia értékek a kéntartalom függvényében

Az egyes adatsorokra egyenest illesztettem az MS Excel programban. A 7. táblázat összefoglalja a kapott egyenesek egyenletét és korrelációs együtthatóját (R^2).

7. táblázat: Egyes adatsorokra illesztett egyenesek egyenlete és korrelációs együtthatója

Hullámhossz [nm]	Egyenes egyenlete	Korrelációs együttható
266	$y = 10^{-13}x + 1,7$	1,0000
292	$y = 0,9809x + 2,528$	0,4046
312	$y = 4,848x + 1,2673$	1,0000
320	$y = -0,2862x + 2,2649$	0,0821
324	$y = 1,3573x + 1,9598$	0,1805
330	$y = 3,0299x + 1,4425$	0,7416
340	$y = 4,5556x + 0,79$	0,8947
350	$y = 3,8808x + 0,4427$	0,9947
360	$y = 2,0781x + 0,3983$	0,9992

Az adatok 312 nm esetén illeszkednek pontosan egy egyenesre, míg 360 nm-nél enyhe eltérés látható. Ez azt jelenti, hogy ezeknél a hullámhosszoknál mért abszorbancia egyenes arányban változik a kéntartalommal. Ez alapján kalibrálással meghatározható a vizsgált minta koncentrációja. Ezt a két egyenest ábrázolja a 21. ábra.



21. ábra: A 312 és 360 nm hullámhosszon mért értékekre illesztett egyenesek

A 8.2.3.1 számú egyenlet a 312 nm-en mért adatokra, míg a 8.2.3.2 számú egyenlet a 360 nm-en mért adatokra illesztett egyenes egyenlete $y=ax+b$ alakban felírva:

$$y = 4,848x + 1,2673 \quad (8.2.3.1)$$

$$y = 2,0781x + 0,3983 \quad (8.2.3.2)$$

ahol

y : az abszorbancia,

x : a kéntartalom,

a : kalibrációs egyenes meredeksége,

b : az y -tengelymetszet (vakérték).

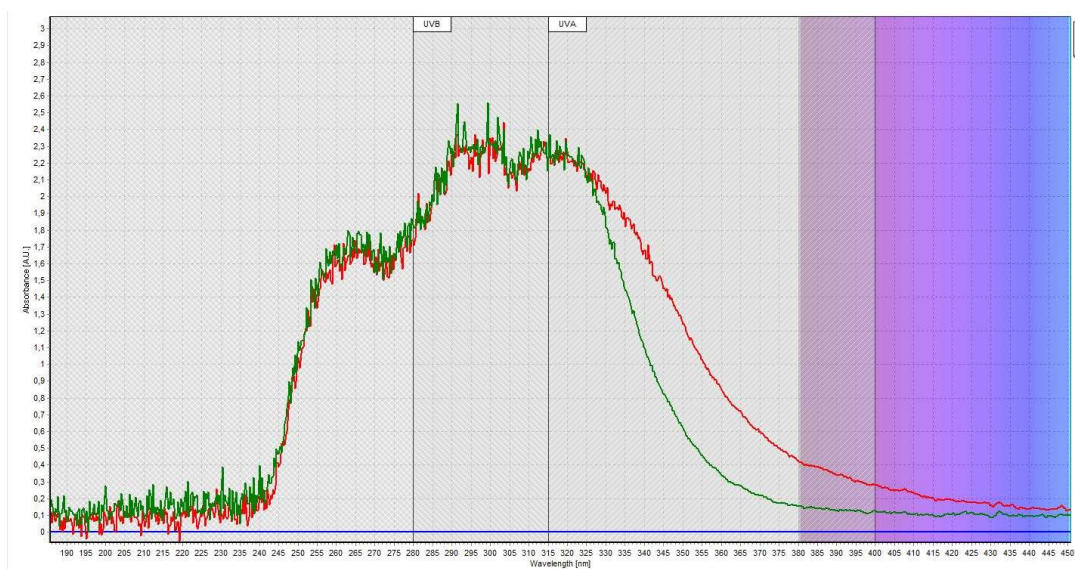
Az egyenes meredeksége a módszer érzékenységre utal. Az illeszkedés jósága a korrelációs együtthatóval (R^2) jellemezhető, ami 312 nm esetén 1,000 és 360 nm esetén pedig 0,9992.

8.3 Kalibrációs egyenes alkalmazása

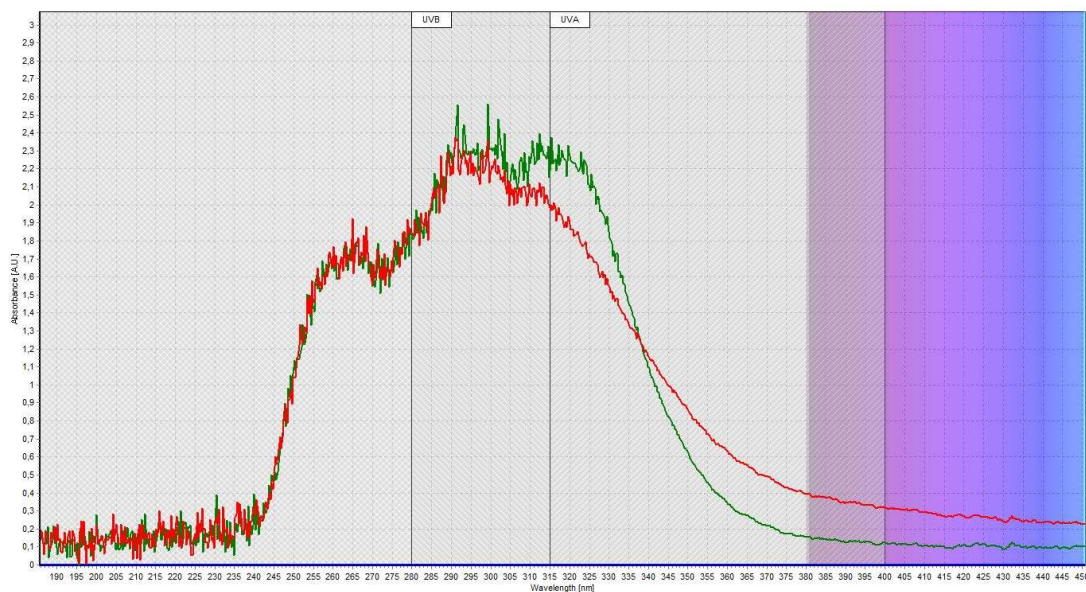
A FAME minták alapján meghatározott mérőgörbék alkalmasságát megvizsgáltam a többi rendelkezésre álló kénezett alapanyag tekintetében, valamint újabb mérést végeztem a FAME 20% mintával, így biztosítva a megfelelő számú mintát. Ehhez új oldatot készítettem a kénezett adalékból.

8.3.1 Abszorpciós spektrumok

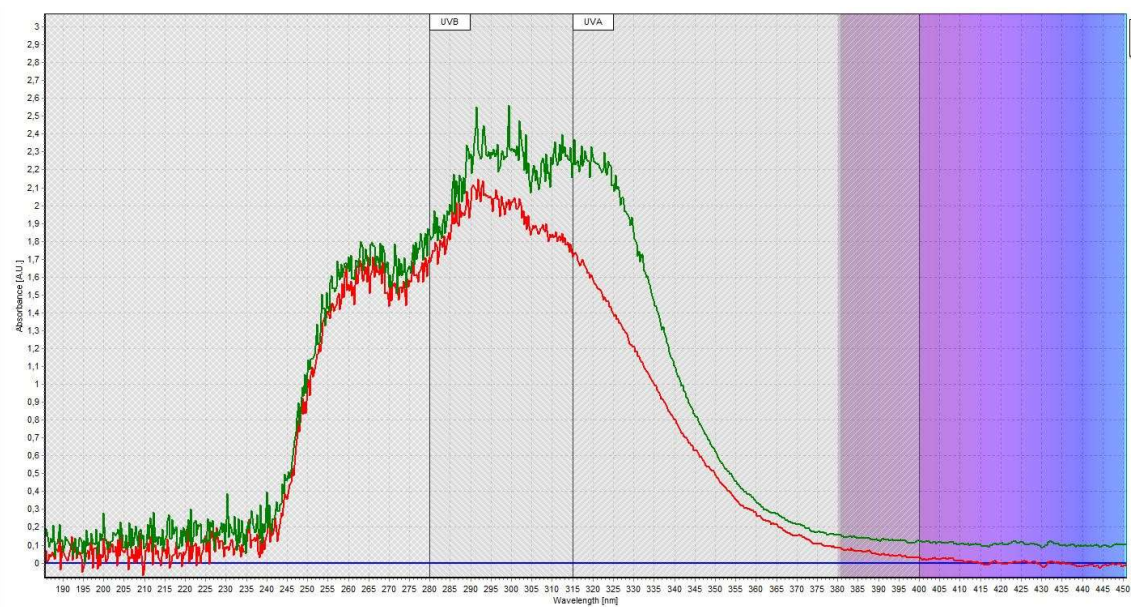
Az alábbi ábrákon látható a minták spektruma piros színnel, míg zöld színnel az elemi kén spektruma került ábrázolásra.



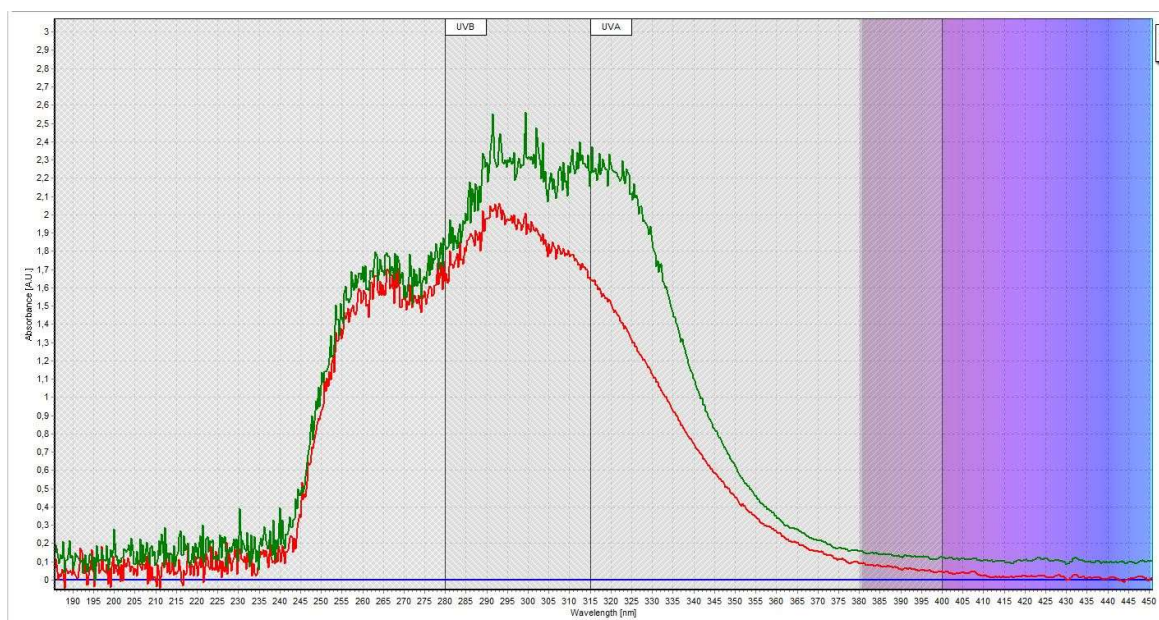
22. ábra: A FAME 20% minta spektruma



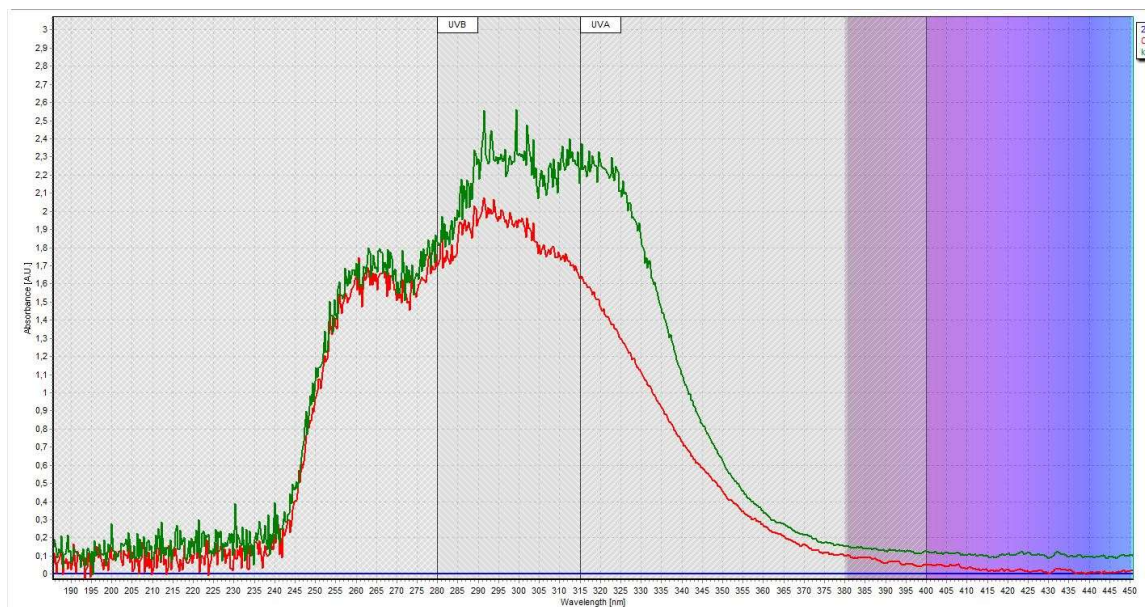
23. ábra: Az olívapogácsa 15% minta spektruma



24. ábra: A C12-14 minta spektruma



25. ábra: A C14-16 minta spektruma



26. ábra: A C16-18 minta spektruma

8.3.2 Mérési eredmények

A 8. táblázat tartalmazza a mért abszorbancia értékeket az adott hullámhosszoknál.

8. táblázat: Mérési eredmények

	Hullámhossz [nm]	266	292	312	320	324	330	340	350	360
Abszorbancia [-]	FAME 20%	1,69	2,27	2,30	2,12	2,10	2,00	1,60	1,20	0,81
		1,63	2,21	2,20	2,12	2,10	2,01	1,58	1,23	0,80
		1,69	2,33	2,20	2,13	2,18	2,03	1,58	1,20	0,82
	Olívapogácsa 15%	1,82	2,10	1,95	1,87	1,78	1,53	1,19	0,81	0,59
		1,81	2,16	2,03	1,86	1,81	1,54	1,19	0,86	0,61
		1,87	2,15	2,04	1,84	1,82	1,56	1,16	0,86	0,59
	C12-14	1,78	2,15	1,78	1,57	1,53	1,19	0,80	0,53	0,32
		1,65	2,19	1,81	1,60	1,43	1,26	0,87	0,54	0,29
		1,73	2,13	1,83	1,58	1,47	1,33	0,81	0,54	0,33
	C14-16	1,68	2,06	1,83	1,52	1,41	1,17	0,73	0,48	0,23
		1,67	2,02	1,78	1,41	1,42	1,06	0,78	0,48	0,26
		1,69	2,08	1,81	1,45	1,45	1,20	0,75	0,44	0,30
	C16-18	1,63	2,04	1,74	1,42	1,24	1,06	0,69	0,47	0,28
		1,62	2,06	1,81	1,41	1,29	1,05	0,69	0,47	0,30
		1,70	2,08	1,77	1,42	1,27	1,11	0,69	0,49	0,30

A 9. táblázat tartalmazza az egyes mérési eredmények átlagát, korrigált tapasztalati szórását, az átlag szórását, valamint az átlag megbízhatósági intervallumát 95%-os konfidencia szinten. Ezeket a 8.2.2 fejezet alapján számítottam ki. A megbízhatósági intervallumokat százalékban kifejezve is megadtam, ennek elfogadási határa 5% volt. A táblázatban jelölésre kerültek az efölötti értékek. Ebben az esetben is megfigyelhető, hogy 312 nm hullámhossznál minden esetben $\pm 5\%$ -on belül van az értékek megbízhatósági intervalluma.

9. táblázat: Mérési eredmények értékelése

	Hullámhossz [nm]	266	292	312	320	324	330	340	350	360
FAME 20%	Átlag	1,67	2,27	2,23	2,12	2,12	2,01	1,59	1,21	0,81
	Korrigált tapasztalati szórás	0,04	0,06	0,06	0,00	0,05	0,02	0,01	0,02	0,01
	Átlagérték szórása	0,02	0,03	0,03	0,00	0,03	0,01	0,01	0,01	0,00
	Átlag megbízhatósági intervallum	0,05	0,09	0,08	0,01	0,07	0,02	0,02	0,02	0,01
	Megbízhatóság [%]	3,09	3,79	3,68	0,33	3,11	1,12	1,05	2,07	1,07
Olívapogácsa 15%	Átlag	1,83	2,14	2,01	1,86	1,80	1,54	1,18	0,85	0,59
	Korrigált tapasztalati szórás	0,03	0,03	0,05	0,01	0,02	0,02	0,01	0,03	0,01
	Átlagérték szórása	0,02	0,02	0,03	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01
	Átlag megbízhatósági intervallum	0,04	0,05	0,07	0,02	0,03	0,03	0,02	0,04	0,02
	Megbízhatóság [%]	2,45	2,17	3,71	0,93	1,41	1,62	1,64	4,55	3,05
C12-14	Átlag	1,72	2,16	1,81	1,58	1,48	1,26	0,82	0,54	0,32
	Korrigált tapasztalati szórás	0,06	0,03	0,03	0,02	0,05	0,07	0,04	0,00	0,02
	Átlagérték szórása	0,04	0,02	0,01	0,01	0,03	0,04	0,02	0,00	0,01
	Átlag megbízhatósági intervallum	0,09	0,05	0,04	0,02	0,08	0,10	0,05	0,01	0,03
	Megbízhatóság [%]	5,35	2,09	2,00	1,47	5,09	7,70	6,20	1,10	9,82
C14-16	Átlag	1,68	2,05	1,80	1,46	1,42	1,14	0,75	0,47	0,26
	Korrigált tapasztalati szórás	0,01	0,03	0,02	0,06	0,02	0,07	0,03	0,02	0,04
	Átlagérték szórása	0,01	0,02	0,01	0,03	0,01	0,04	0,01	0,01	0,02
	Átlag megbízhatósági intervallum	0,01	0,04	0,04	0,08	0,03	0,10	0,04	0,03	0,05
	Megbízhatóság [%]	0,79	2,15	1,98	5,49	2,07	8,89	4,78	7,30	19,6
C16-18	Átlag	1,65	2,06	1,77	1,41	1,27	1,07	0,69	0,48	0,29
	Korrigált tapasztalati szórás	0,04	0,02	0,03	0,01	0,03	0,03	0,00	0,01	0,02
	Átlagérték szórása	0,03	0,01	0,02	0,00	0,02	0,02	0,00	0,01	0,01
	Átlag megbízhatósági intervallum	0,06	0,03	0,05	0,01	0,04	0,04	0,00	0,02	0,02
	Megbízhatóság [%]	3,79	1,40	2,65	0,64	2,99	3,93	0,54	3,55	7,73

8.3.3 Koncentrációk meghatározása a kalibrációs egyenessel

A mérési eredményekből a kalibrációs egyenesek segítségével meghatároztam az egyes minták kéntartalmát. Az *A* jelű eset a 312 nm-en kapott kalibrációs egyenessel, míg a *B* jelű eset a 360 nm-en kapott kalibrációs egyenessel történő számításra vonatkozik. Az alábbi példa az olívapogácsa 15% mintára vonatkozó számítást mutatja be 312 nm-en mért adatokkal.

$$y = 4,848x + 1,2673 \Rightarrow x = \frac{y - 1,2673}{4,848} \quad (8.3.3.1)$$

$$x = c_{\text{olívapogácsa 15\%,a}} = \frac{y - 1,2673}{4,848} = \frac{2,01 - 1,2673}{4,848} = 0,1531 \frac{g}{l} \quad (8.3.3.2)$$

A 10. táblázat a minták számított és az ASTM D 6481-14 (EDXRFS) módszerrel mért kéntartalmát, valamint a kettő közötti eltérést, míg a 11. táblázat az ASTM D 5185-18 módszerrel (ICP) mért koncentrációkkal való összevetést tartalmazza. Az ICP mérési eredményeket a MOL-LUB Kft. adta meg.

10. táblázat: Egyes minták kéntartalma és összehasonlítása az ASTM D 6481-14 módszerrel mért eredményekkel

	Számított kéntartalom [g/l]		ASTM D 6481-14 módszerrel mért kéntartalom [g/l]	Eltérés [%]	
	A	B		A	B
FAME 20%	0,1986	0,8814	0,1921	3,37	358
Olívapogácsa 15%	0,1532	0,7756	0,1655	-7,43	368
C12-14	0,1119	0,6793	0,1034	8,26	556
C14-16	0,1099	0,6745	0,1000	9,88	574
C16-18	0,1037	0,6601	0,1000	3,69	560

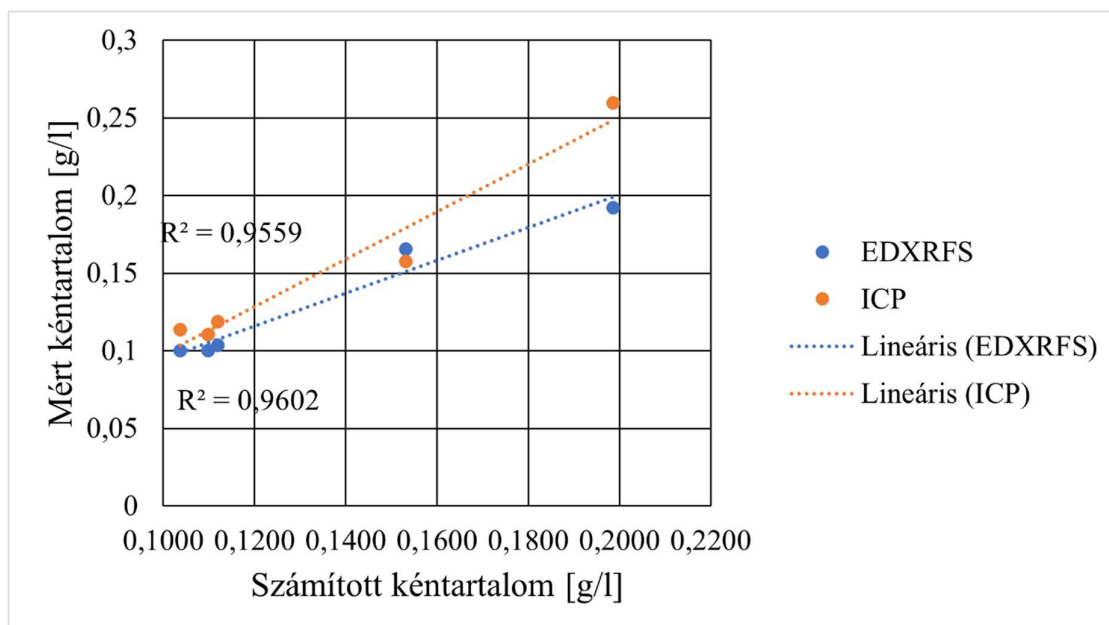
11. táblázat: Egyes minták kéntartalma és összehasonlítása az ASTM D 5185-18 módszerrel mért eredményekkel

	Számított kéntartalom [g/l]		ASTM D 5185-18 módszerrel mért kéntartalom [g/l]	Eltérés [%]	
	A	B		A	B
FAME 20%	0,1986	0,8814	0,25968	-25,5	239
Olívapogácsa 15%	0,1532	0,7756	0,1576	-2,79	392
C12-14	0,1119	0,6793	0,11872	-5,71	472
C14-16	0,1099	0,6745	0,11043	-0,50	510
C16-18	0,1037	0,6601	0,11349	-8,63	481

Látható, hogy a B esetben kapott koncentrációértékek jelentős mértékben eltérnek az EDXRFS-sel és az ICP-vel mért eredményektől is, ezért a továbbiakban az A esettel foglalkozom. Ez az eredmény az ezen a hullámhosszon mért eredmények nagy szórásából is adódnak, melyet a kalibrációs egyenes felvételénél is megfigyelhetünk.

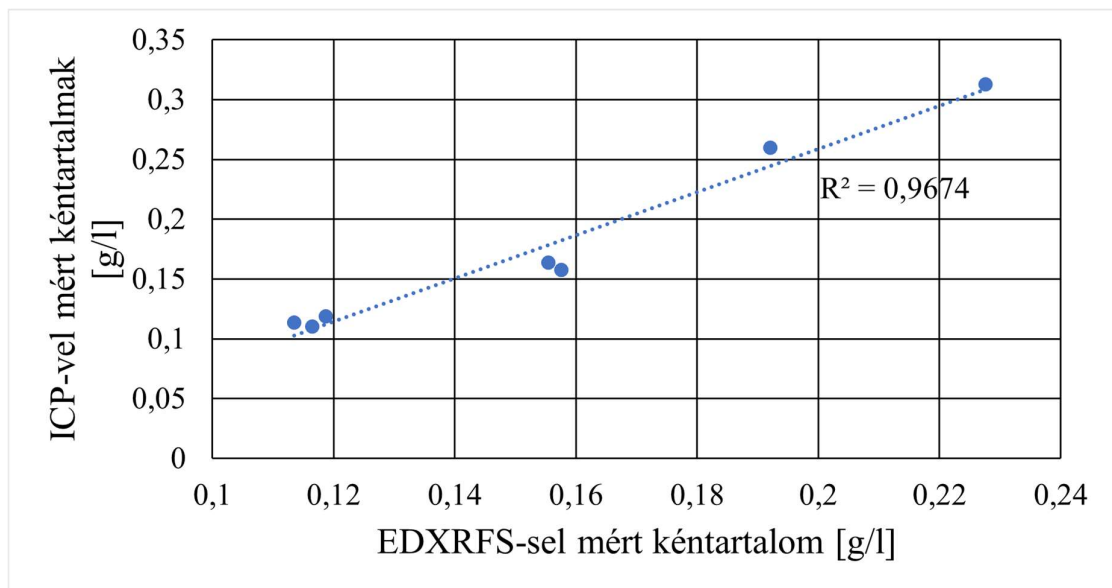
8.3.4 Különböző mérési eredmények közötti összefüggés

A 27. ábra mutatja a számított és a különböző módszerekkel mért adatok közötti korrelációt. A számított eredmények és az EDXRFS módszerrel kapott eredmények közötti korrelációs együttható 0,9602, míg az ICP módszer esetén ez 0,9559.



27. ábra: Számított eredmények összehasonlítása a másik két módszerrel kapott eredményekkel

A 28. ábra mutatja az ICP és az EDXRFS módszerrel kapott eredmények közötti összefüggést. Ebben az esetben a korrelációs együttható 0,9674. Ez tartalmazza az összes vizsgált mintára vonatkozó koncentrációértékeket.



28. ábra: Az EDXRFS és az ICP módszer eredményeinek összehasonlítása

Látható, hogy a spektrofotometriával kapott hasonlóan korrelálnak az EDXRFS-sel és az ICP-vel kapott eredményekkel, mint az EDXRFS és az ICP mérésből származó értékek egymással.

8.4 Ipari alkalmazhatóság

A MOL-Lub Kft adalék és kenéstechnikai termékek portfóliójának kiemelt tagjai az EP adalékok. A jelenleg is fejlesztés alatt álló adalékok vizsgálatára minél szélesebb körű vizsgálatok szükségesek, melyek a kifejlesztett adalékokról több információt szolgáltathatnak. Másrészt pedig már érdemes a fejlesztés során gondoskodni az ipari gyártás során alkalmazható minősítő analitikai módszerek kidolgozásáról. A kidolgozott módszer alkalmas lehet az ipari termelés minőségellenőrzésére.

Tehát a kidolgozott analitikai módszer jelentősen hozzájárulhat a sikeres fejlesztési folyamatokhoz, illetve az ipari termelés támogatásához.

9. Összefoglalás

Az EP adalékok legjelentősebb képviselői a kénezett olajok. A kénezési eljárások vizsgálatához, valamint a vásárlói igényeket kielégítő termékek fejlesztéséhez elengedhetetlen az EP adalékok kéntartalmának meghatározása. Munkám célja egy gyors, megbízható, kéntartalom meghatározásra alkalmas analitikai módszer fejlesztése volt.

Munkám során bemutattam az EP adalékok jelentőségét, valamint a kéntartalmú képviselőik előállítására alkalmas eljárásokat. Emellett összegyűjtöttem a kéntartalom meghatározására hasonló területen alkalmazott módszereket. Kísérleti munkám egy spektrofotometriás módszer fejlesztése köré épült, amely gyors, egyszerű, rutinszerű meghatározást tesz lehetővé.

A kénezett adalékok vizsgálatára jelenleg az ASTM D 6481-14 és az ASTM D 5185-18 módszereket alkalmazzák, így a vizsgált mintákra ezekből a mérésekből származó eredmények álltak rendelkezésemre a MOL-LUB Kft. által. *Avantes AvaSpec-DUAL Starline* spektrofotométer segítségével felvettem az egyes adalékok abszorpciós spektrumát, majd a rendelkezésre álló adatok alapján kalibrációs egyenest készítettem. Az így kapott eredményeket összevettem az ASTM D 6481-14 és az ASTM D 5185-18 módszerrel kapott eredményekkel. Elmondható, hogy az általam kapott kéntartalomértékek hasonlóan korrelálnak az ASTM D 6481-14 és az ASTM D 5185-18 módszerekkel kapott eredményekkel, mint az ASTM D 6481-14 és az ASTM D 5185-18 módszer eredményei egymással.

A kísérleti munkám eredménye hozzájárulhat a kéntartalmú EP adalékok kéntartalmának egyszerűbb, gyorsabb vizsgálatára, melyet az ipari termelés során rutinszerűen lehet alkalmazni minőségellenőrzés céljából. A kidolgozott analitikai módszer a termékfejlesztés során is alkalmazható és lehetőséget teremt az adalékok széleskörű vizsgálatára.

További terveim között szerepel a módszer alkalmasságának vizsgálata további kéntartalmú adalékokon, valamint annak értékelése a MOL-LUB Kft. szakértőivel. Így a kidolgozott analitikai módszer hozzájárulhat az ipari termelés támogatásához és a sikeres fejlesztési folyamatokhoz.

10. Irodalomjegyzék

- [1] Myshkin, N. K., Grigoriev, A. Y., és Zhang, G. (2022). Sustainable Development and Polymer Tribology. *Journal of Friction and Wear*, 43(6), 353-358.
- [2] Mang, T., és Dresel, W. (2007). *Lubricants and lubrication*. John Wiley & Sons.
- [3] Papay, A. G. (1998). Antiwear and extreme-pressure additives in lubricants. *Lubrication Science*, 10(3), 209-224.
- [4] Transparency Market Research. [Online]. Elérhető: <https://www.transparencymarketresearch.com/lubricant-additives-market.html>. [Hozzáférés dátuma: 2023.03.17.].
- [5] MMR. [Online]. Elérhető: <https://www.maximizemarketresearch.com/market-report/global-extreme-pressure-additives-market/80153/?fbclid=IwAR2la7Fys05wWTUTj8fsG-oWEFlkPrilzUaBrMBcuHpPPEJommkpAK1SAVk>. [Hozzáférés dátuma: 2023.03.01.].
- [6] Dr. Canter, N. (2007). Special Report: Trends in extreme pressure additives. *Tribology & Lubrication Technology*, 63(9), 10.
- [7] Rudnick, L.R. (2017). *Lubricant Additives - Chemistry and Applications*. CRC Press.
- [8] Nagy, G. Z., Lázár, N., és Nagy, R. (2022). Investigation of Raw Materials for Sulfurized Vegetable Oil Based Lubricant Additives. *Acta Materialia Transylvanica*, 5(2), 83-88.
- [9] Karmakar, G., Ghosh, P., és Sharma, B. K. (2017). Chemically Modifying Vegetable Oils to Prepare Green Lubricants. *Lubricants*, 5(4), 44.
- [10] Fridrihsone, A., Romagnoli, F., és Cabulis, U. (2020). Environmental Life Cycle Assessment of Rapeseed and Rapeseed Oil Produced in Northern Europe: A Latvian Case Study. *Sustainability*, 12(14), 5699.
- [11] Kaufman, J. (2020). European Soy Monitor.
- [12] EUR Lex. [Online]. Elérhető: <https://eur-lex.europa.eu/EN/legal-content/summary/quality-of-petrol-and-diesel-fuels-sulphur-and-lead.html>. [Hozzáférés dátuma: 2023.04.04.].

- [13] Hucińska, J. (2006). Influence of Sulphur on High Temperature Degradation of Steel Structures in the Refinery Industry. *Advances in Materials Science*, 6(1), 16-9.
- [14] Bajia, S. C., Singh, R. J., Bajia, B., és Kumar, S. (2017). Determination of sulfur content in petroleum products - an overview. *Journal of Sulfur Chemistry*, 38(4), 450-464.
- [15] Saleh, T. A. (2020). Characterization, determination and elimination technologies for sulfur from petroleum: Toward cleaner fuel and a safe environment. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 25, e00080.
- [16] ASTM D129. [Online]. Elérhető: <https://www.astm.org/d0129-18.html>. [Hozzáférés dátuma: 2023.02.14.].
- [17] Dr. Vajta, L., és Dr. Kerényi, E. (1978). *Kőolajipari vizsgálatok*. Budapest: Műszaki Könyvkiadó.
- [18] ASTM D6481. [Online]. Elérhető: <https://www.astm.org/d6481-14r19.html>. [Hozzáférés dátuma: 2023.02.14.].
- [19] ASTM D5453. [Online]. Elérhető: <https://www.astm.org/standards/d5453>. [Hozzáférés dátuma: 2023.02.14.].
- [20] ASTM D1552. [Online]. Elérhető: <https://www.astm.org/d1552-16r21.html>. [Hozzáférés dátuma: 2023.02.14.].
- [21] ASTM D1266. [Online]. Elérhető: <https://www.astm.org/d1266-18.html>. [Hozzáférés dátuma: 2023.02.14.].
- [22] ASTM D5623. [Online]. Elérhető: <https://www.astm.org/d5623-19.html>. [Hozzáférés dátuma: 2023.02.14.].
- [23] ASTM D4045. [Online]. Elérhető: <https://www.astm.org/d4045-19.html>. [Hozzáférés dátuma: 2023.02.14.].
- [24] ASTM D3120 [Online]. Elérhető: <https://www.astm.org/d3120-08r19.html>. [Hozzáférés dátuma: 2023.02.14.].
- [25] Vetere, A., Prüfrock, D., és Schrader, W. (2017). Quantitative and qualitative analysis of three classes of sulfur compounds in crude oil. *Angewandte Chemie International Edition*, 56(36), 10933-10937.

- [26] Di Sanzo, F. P., Bray, W., és Chawla, B. (1994). Determination of the Sulfur Components of Gasoline Streams by Capillary Column Gas Chromatography with Sulfur Chemiluminescence Detection. *Journal of High Resolution Chromatography*, 17(4), 255-258.
- [27] ASTM D4952. [Online]. Elérhető: <https://www.astm.org/d4952-12r17.html>. [Hozzáfézés dátuma: 2023.02.14.].
- [28] ASTM D3227. [Online]. Elérhető: <https://www.astm.org/d3227-16.html>. [Hozzáfézés dátuma: 2023.03.08.].
- [29] Nadkarni, R. A. (2007). Guide to ASTM Test Methods for the Analysis of Petroleum Products and Lubricants. *ASTM International*.
- [30] Vetere, A., Pröfrock, D., és Schrader, W. (2021). Qualitative and Quantitative Evaluation of Sulfur-Containing Compound Types in Heavy Crude Oil and Its Fractions. *Energy & Fuels*, 35(10), 8723-8732.
- [31] Lobodin, V. V., Robbins, W. K., Lu, J., és Rodgers, R. P. (2015). Separation and Characterization of Reactive and Non-Reactive Sulfur in Petroleum and Its Fractions. *Energy & Fuels*, 29(10), 6177-6186.
- [32] Mark, J. E., Erman, B., és Eirich, F. R. (1994). *Science and Technology of Rubber, Second Editon*. Academic Press.
- [33] Wreczycki, J., Bieliński, D. M., és Anyszka, R. (2018). Sulfur/Organic Copolymers as Curing Agents for Rubber. *Polymers*, 10(8), 870.
- [34] ASTM D4578. [Online]. Elérhető: <https://www.astm.org/d4578-06r21.html>. [Hozzáfézés dátuma: 2023.02.27.].
- [35] Westlake, H. E. (1946). The Sulfurization of Unsaturated Compounds. *Chemical Reviews*, 39(2), 219-239.
- [36] Cao, Y., Yu, L., és Liu, W. (2000). Study of the tribological behavior of sulfurized fatty acids as additives in rapeseed oil. *Wear*, 244(1-2), 126-131.
- [37] Takaki, T., Ito, S., Kitamura, K., Yagishita, K., és Shibata, J. (2016). Relationship between Molecular Structures of Organic-Sulfur Compounds and Metal Forming Performance. *Key Engineering Materials*, 716, 190-198.

- [38] Li, W., Jiang, C., Chao, M., és Wang, X. (2014). Natural Garlic Oil as a High-Performance, Environmentally Friendly, Extreme Pressure Additive in Lubricating Oils. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2(4), 798-803.
- [39] Olivella, M. A., Palacios, J. M., Vairavamurthy, A., Del Río, J. C., és De Las Heras, F. X. C. (2001). A study of sulfur functionalities in fossil fuels using destructive- (ASTM and Py-GC-MS) and non-destructive- (SEM-EDX, XANES and XPS) techniques. *Fuel*, 81(4), 405-411.
- [40] Wang, M., Zhao, S., Chung, K. H., Xu, C., és Shi, Q. (2015). Approach for Selective Separation of Thiophenic and Sulfidic Sulfur Compounds from Petroleum by Methylation/Demethylation. *Analytical Chemistry*, 87(2), 1083-1088.
- [41] Haresnape, D., Fidler, F. A., és Lowry, R. A. (1949). Separation of Sulfur Compounds by Adsorption on Silica Gel. *Industrial and Engineering Chemistry*, 41(12), 2691-2697.
- [42] Katasonova, O. N., Savonina, E. Y., és Maryutina, T. A. (2020). Extraction Separation of Sulfur Compounds from Crude Oils in a Flow-Through Mode. *Journal of Analytical Chemistry*, 75, 148-153.
- [43] Erdey, L. (1974). *Analitikai kézikönyv. Módszertani alapok*. Budapest: Műszaki Könyvkiadó.
- [44] Zárar, G. (szerk.), Osán, J., Kurunczi, S., Török, S., és Varga, I. (2006). *Az elemanalitika korszerű módszerei*. Budapest: Akadémiai Kiadó.
- [45] Brouwer, P. (2010). *Theory of XRF*. Almelo, Hollandia: PANalytical B.V..

11. Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretném kifejezni köszönetemet témavezetőmnek, Dr. Nagy Rolandnak, aki nélkül ez a dolgozat nem készülhetett volna el. Hálás vagyok a rengeteg segítségért, útmutatásért, időért és a végtelen türelemért.

Szeretném megköszönni a MOL Ásványolaj- és Széntechnológiai Intézeti Tanszék munkatársainak a kísérleti munkám során nyújtott támogatást, valamint köszönettel tartozok a MOL-LUB Kft. munkatársainak a rendelkezésemre bocsátott mintákért és adatokért.

Végül, de nem utolsó sorban köszönetet szeretnék mondani a Pannon Egyetemért Alapítvány támogatásáért.