



**Pannon Egyetem
Intézményi Tudományos Diákköri
Konferencia
2011**



Biokomponens tartalmú dízelgázolaj előállítása

Készítette: **Cseh Borbála**, *Vegyésmérnök M.Sc. I. évfolyam*
Sági Dániel, *Vegyésmérnök M.Sc. I. évfolyam*

Témavezető: Dr. Hancsók Jenő, egyetemi tanár
Konzulens: Tóth Csaba, egyetemi tanársegéd

Pannon Egyetem
Mérnöki kar
MOL Ásványolaj- és Széntechnológiai Intézeti Tanszék

Kivonat

A mobilitás a fenntartható fejlődés egyik alapvető pillére, így a mai modern társadalmunk számára fontos annak megőrzése. Napjainkban azonban az ehhez szükséges energiát főként a fosszilis energiahordozókból nyert munkából fedezik. A kőolajkészletek kimerülése, a kőolajtól illetve az import energiahordozóktól való függőség mérséklésének és a nagymértékű környezetszennyezés csökkenésének igénye a figyelmet az alternatív energiahordozókra irányította, azokon belül is a bioeredetű energiahordozók kifejlesztését és alkalmazásba vételét tette szükségessé.

Az alternatív motorhajtóanyagok közé tartoznak a biomasszából, mint állandóan megújuló, illetőleg megújítható energiaforrásból előállítható biomotorhajtóanyagok. Ezek gyártása, tárolása, szállítása és felhasználása során kisebb a károsanyag kibocsátás, mivel a felhasználás során keletkező CO_2 nem terheli a környezetet, mert az a növények fotoszintézise során azokba ismét beépül. Így kisebb mértékben terhelik a környezetet, mint a fosszilis energiahordozókból előállított motorhajtóanyagok használata. A növényolajok önmagukban, átalakítás nélkül nem, illetve csak költséges gépjármű átalakítások útján alkalmazhatóak motorhajtóanyagként. A napjainkban elterjedten felhasznált növényolajokból átészterezéssel előállított biodízelek számos hátrányos tulajdonsággal rendelkeznek (pl. hidrolízisre való hajlam, rossz oxidációs stabilitás, magas ár stb.). Ezért fontos más kémiai úton való átalakítási lehetőségek kutatása, például a hidrogénezése. Ekkor a trigliceridekből oxigéneltávolítással n-paraffinokban dús termékelegy állítható elő, mely kitűnő dízelgázolaj keverőkomponens.

Kísérleti munkánk során célunk gázolajpárlat és növényolaj elegyek (0%, 5%, 15%, 25%) katalitikus hidrogénezésének vizsgálata volt. Az iparban is alkalmazott $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátoron különböző paraméterkombinációk (hőmérséklet: 320-380 °C, nyomás: 60-80 bar, folyadékterhelés: 1,0 h⁻¹, H_2 /szénhidrogén arány: 600 Nm³/m³) termékhozamra és termékminőségre gyakorolt hatását vizsgáltuk.

Megállapítottuk, hogy a kísérletek során a legkedvezőbb tulajdonságú biogázolaj - tartalmú termékeket T: 360-380 °C, P: 80 bar, LHSV: 1,0 h⁻¹ műveleti paraméterek, és 5 - 15%-os növényolajtartalom mellett nyertük (hozam: 91-93,5%; többgyűrűs aromástartalom: <2,5%; kéntartalom: <10 mg/kg; CFPP: - 1 és 2 °C között). Ezek a termékek kielégítik a dízelgázolaj termékszabvány (MSZ EN 590:2009+A1:2010) mérsékelt égővre vonatkozó nyári minőségi előírásait.

Kulcsszavak: biogázolaj, bio-motorhajtóanyag, heterogén katalitikus hidrogénezés, dízelgázolaj

Tartalomjegyzék

Kivonat	1
Tartalomjegyzék.....	2
Rövidítések jegyzéke.....	4
1. Bevezetés	5
2. Irodalmi összefoglaló	6
2.1. Motorhajtóanyagok csoportosítása	6
2.2. Bio-motorhajtóanyagok osztályozása	7
2.3. Bio-motorhajtóanyagok szükségessége és jelentősége	7
2.4. Európai Unió törekvései.....	9
2.5. Diesel-motorok bio-motorhajtóanyagai	10
2.5.1. Növényolajok	10
2.5.2. Növényolajok mint motorhajtóanyagok	12
2.6. Növényolajok motorhajtóanyag célú átalakításának kémiája	14
2.6.1. Növényolajok átészterezése - biodízel.....	14
2.6.2. Növényolajok heterogén katalitikus hidrogénezése - biogázolaj.....	15
2.7. Biogázolaj tartalmú dízelgázolaj előállítása.....	20
3. A biogázolaj előállításával kapcsolatos kutatások	22
4. Ipari eljárások.....	25
4.1. NExBTL technológia	25
4.2. Ecofining TM technológia.....	26
4.3. H-Bio eljárás.....	27
4.4. Chevron: „Hybrid Diesel”	28
4.5. Ipari technológiák – összefoglalás	30
5. Kísérleti rész	31
5.1. Célkitűzés	31
5.2. Alapanyagok.....	31
5.3. Kísérleti berendezés	32
5.4. Katalizátor és kísérleti paraméterek.....	34
6. Vizsgálati módszerek.....	35
6.1. Sűrűség meghatározása	35
6.2. Kinematikai viszkozitás meghatározása 40 °C-on.....	35
6.3. Hidegszűrhetőségi határhőmérséklet meghatározása.....	35
6.4. Kéntartalom meghatározása	35
6.5. Desztillációs jellemzők meghatározása.....	36
6.6. Gázkromatográfiás elemzések.....	36

6.7. Aromástartalom meghatározása.....	36
7. A kísérleti eredmények és azok értékelése	37
7.1. A termékhozamok vizsgálata.....	37
7.2. Szerves cseppfolyós fázis tulajdonságainak értékelése.....	42
7.2.1. A termékek aromás tartalmának vizsgálata és értékelése	42
7.2.2. A kéntartalom változásának értékelése.....	44
7.2.3. A termékek hidegszűrhetőségi határhőmérsékletének értékelése	45
7.2.4. A termékek sűrűségének az értékelése	46
7.2.5. A termékek kinematikai viszkozitásának (40°C) értékelése	47
Összefoglalás	48
Irodalomjegyzék.....	49
Mellékletek	54
Köszönetnyilvánítás	57

Rövidítések jegyzéke

CFPP	– „Cold Filter Plugging Point” – Hidegszűrhetőségi határhőmérséklet
FAME	– „Fatty Acid Methyl Ester” – Zsírsav-metilészter
FCC	– „Fluid Catalytic Cracking” – Fluidkatalitikus krakkolás
GO	– Gázolaj
HDO	– „Hydrodeoxygenation” - Hidrogénező oxigéneltávolítás
HDS	– „Hydrodesulphurization” – Hidrogénező kéneltávolítás
HVO	– „Heavy Vacuum Oil” – Nehéz vákuum gázolaj
LHSV	– „Liquid Hourly Space Velocity” – Folyadékterhelés
NO	– Növényi olaj
NOME	– Növényolaj-zsírsav-metilészter
RME	– Repceolaj-zsírsav-metilészter

1. Bevezetés

A fosszilis energiahordozók (kőszén, később földgáz, kőolaj) a modern emberi civilizáció mozgatórugói már az ipari forradalom óta. A világ energiaszükséglete folyamatosan növekszik (1. ábra), habár a kőolajkészletek kifogyóban vannak [1]. Ahhoz, hogy a fenntartható fejlődéshez hozzájárulva a mobilitást biztosítsuk, szükség van az alternatív motorhajtóanyagok kutatására, kifejlesztésére.



1. ábra

A kőolajfelhasználás változása a világban

Az alternatív energiahordozók lehetnek megújulók és megújíthatók. A megújuló energiaforrások közé tartozik a nap-, szél-, víz- és geotermikus energia, míg megújítható forrásnak számít az állati és növényi eredetű biomassza, a mikrobiológiai reakciók és az izomerő. Ezek közül a biomasszából való motorhajtóanyag előállítás az egyik legfontosabb kutatási irány napjainkban.

Az alternatív energiák, energiahordozók kutatásának másik, igen jelentős mozgatórugója a környezetvédelem, hiszen a kőolaj alapú motorhajtó-, tüzelő- és fűtőanyagokból származik a CO₂ és más üvegházhatású gázok emissziójának igen jelentős hányada. A növényolajok és származékaik motorhajtóanyaggá való átalakítása, majd felhasználása során kevesebb károsanyag kerül a légkörbe, sőt biológiailag könnyen lebonthatóak.

Jelenleg az Európai Unióban és a legtöbb helyen a világban, a dízelgázolajokban használt biokomponens, a biodízel, amely sok hátrányos tulajdonsággal rendelkezik. Ezért számos kísérlet indult olyan második generációs biokomponensek kifejlesztésére, amelyek a növekvő minőségi és mennyiségi igényeket kielégítik. A vizsgált eljárások közül a triglicerid tartalmú alapanyagok hidrogénezése ígérkezik a legkedvezőbbnek.

Tudományos Diákköri Munkánk célja második generációs, biokomponenst tartalmazó dízelgázolaj előállításának vizsgálata volt. Kutató munkánk során gázolaj és növényolaj különböző arányú elegyeinek katalitikus hidrogénező átalakítására végeztünk kísérleteket olyan biogázolaj tartalmú dízelgázolaj előállítására céljából, amely a termékszabványnak megfelelően alkalmas Diesel - motorok működtetésére.

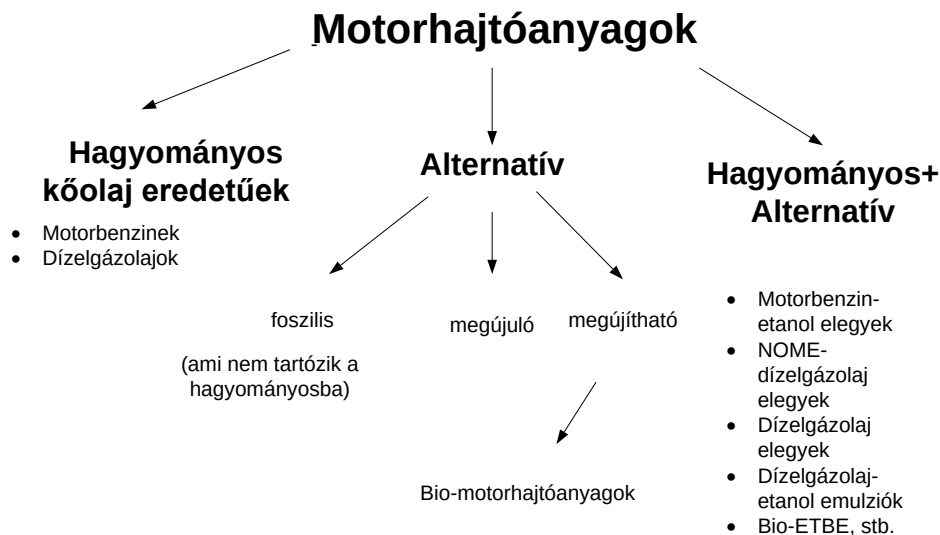
2. Irodalmi összefoglaló

2.1. Motorhajtóanyagok csoportosítása

A motorhajtóanyagokat több szempont alapján csoportosíthatjuk. Ezek a következők [2]:

- járműmeghajtások szerint:
 - Otto-motorok
 - Diesel-motorok
 - elektromotorok stb.
- eredet szerint:
 - kimeríthető energiahordozókból kinyerhetők, illetőleg előállíthatók
 - megújítható energiahordozókból előállíthatók, illetőleg kinyerhetők (biomassza eredetű bio-hajtóanyag)
 - megújuló energiaforrásokból előállíthatók
- elterjedés szerint:
 - hagyományos motorhajtóanyagok (kőolaj eredetűek)
 - alternatív motorhajtóanyagok.

Alternatív motorhajtóanyagoknak önkényes meghatározás alapján azokat a hajtóanyagokat nevezzük, amelyek nem a kőolaj feldolgozásából származnak. A 2. ábra mutatja a bio-motorhajtóanyagok helyét a motorhajtóanyagok eredetük szerinti osztályzásában [2].



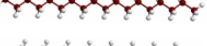
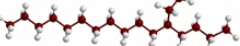
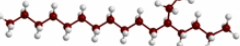
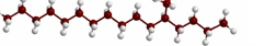
2. ábra A motorhajtóanyagok elterjedés szerinti csoportosítása

2.2. Bio-motorhajtóanyagok osztályozása

Az 1. táblázat [3] a bio-motorhajtóanyagok osztályozását mutatja felismerésük, előállításuk és (várható) alkalmazásba vételük időrendje szerint. Ezek biomasszából való előállítási útját, és rendszerét szemlélteti az 1. melléklet [3,4,6].

1. táblázat

Bio-hajtóanyagok osztályozása felismerésük és alkalmazásba vételük időrendje szerint

GENERÁCIÓ			
első	második	harmadik	negyedik
• bioetanol  • növényolajok  • biodízelek  • előzőek + kőolaj alapú hajtóanyagok elegyei	• biogázolajok (trigliceridek hidrogénezése és izomerizálása)  • bioetanol ligno-cellulózból  • biobutanol  • biokomponensek molekula-alkotóként • biometán (biogáz) 	• szintetikus bio-motorhajtóanyagok szintézisgázból  • szintetikus benzin és gázolaj lepárlási bio-olajok hidrokrakkolása  • bio-paraffinok szénhidrátokból  • dimetil-éter (DME) 	• biohidrogén  • szintetikus biometán  • biometanol  • bio elektromos áram (közvetett módon energia-telepekhez) • g-valero-lakton  • még nem ismertek

2.3. Bio-motorhajtóanyagok szükségessége és jelentősége

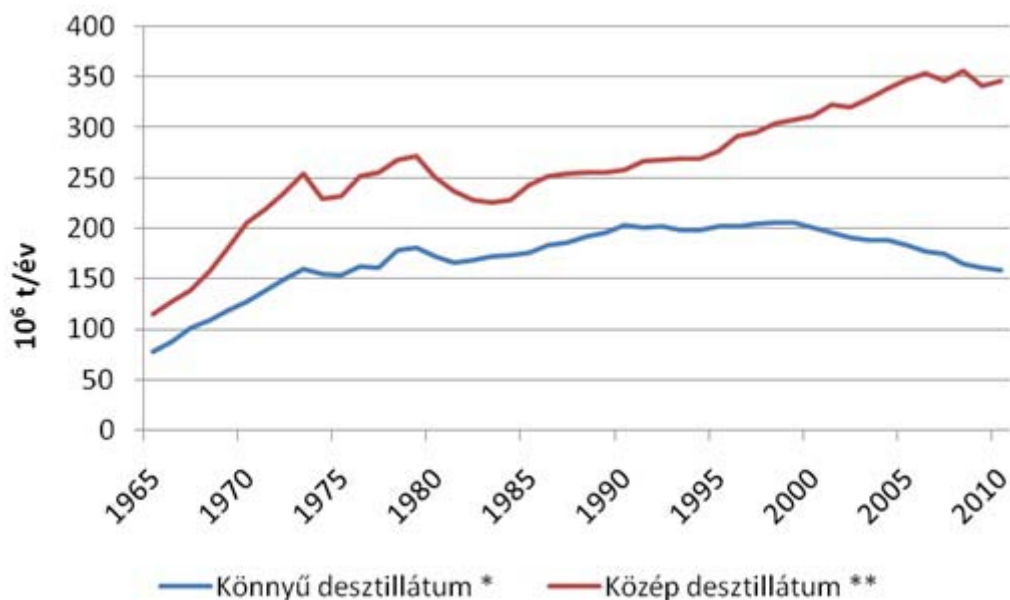
Napjainkban a mobilitás energiaforrása többnyire fosszilis energiahordozókból származik, azonban számos ok mutat arra, hogy szükség van a bio-motorhajtóanyagok kifejlesztésére és a közlekedésben való felhasználására. Ezek a következők [3,4]:

- a kőolajkészletek kimerülőben vannak,
- a kőolajkészletek a világban egyenlőtlenül oszlanak el,
- a bio-motorhajtóanyagok kifejlesztésével csökkenne az importfüggőség és a kőolajtól való függőség,
- a kőolaj-árváltozások periodikusan ismétlődnek, ugrásszerűek,
- környezetvédelmi és humánbiológiai okok (üvegházhatás, savas esők, magasléghőmérséklet és földfelszíni ózonproblémák),
- a teljes életciklus alatti kisebb a CO₂-kibocsátás,
- a jobb minőség illetve a kisebb bekerülési költség igénye, stb.

A bio-motorhajtóanyagok felhasználására való törekvés az Európai Unió országaiban jelentőssé vált, köszönhetően az Európai Unió előrelátó energiapolitikájának.

Az Európai Unióra – ahogy Magyarországra is – a dízelizáció folyamata jellemző. A 3. ábra [1] alapján megállapíthatjuk, hogy a növekvő motorhajtóanyag

felhasználás mellett arányaiban egyre nagyobb az igény a közép desztillátumra a könnyű desztillátumhoz képest. Ez alól kivételt képez például az USA, hiszen ahogy azt a 4. ábra is mutatja, arányaiban ott több könnyű desztillátumot használnak fel éves szinten, mint az Európai Unióban.

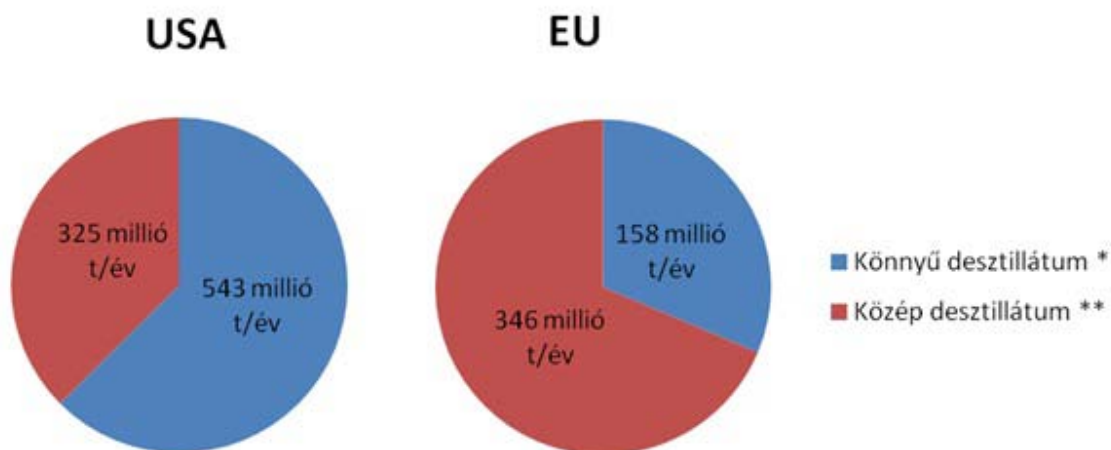


* repülő- és motorbenzin

** jet, dízelgázolaj, tüzelőolaj

3. ábra

Az Európai Unió könnyű- illetve nehéz desztillátum fogyasztásának változása



* repülő- és motorbenzin

** jet, dízelgázolaj, tüzelőolaj

4. ábra

Észak-Amerika illetve az Európai Unió 2010. évi könnyű- illetve közép desztillátum fogyasztása

Mindezek alapján megállapítható, hogy az Európai Unióban fontos kérdéssé vált olyan biokomponens tartalmú motorhajtóanyagok fejlesztése, amely alkalmas dízelmotorok működtetésére.

2.4. Európai Unió törekvései

Az Európai Unió célul tűzte ki, hogy csökkentse az üvegházhatást okozó gázok kibocsátását, ösztönözze a közlekedésben használt fosszilis eredetű üzemanyagok helyettesítését, diverzifikálja az üzemanyag-ellátási forrásokat, illetve támogatja olyan anyagok kifejlesztését, amelyek képesek hosszú távon helyettesíteni a fosszilis eredetű termékeket. Ennek keretében az EU támogatja a bioüzemanyagok kutatását, fejlesztését és felhasználását [7].

A motorbenzin és dízelgázolaj termékszabványok már 2000-től megengedik a biokomponensek bekeverését. A ma érvényben lévő szabványok (motorbenzinre az MSZ EN 228:2009, dízelgázolajra az EN 590:2009 +A1:2010) ezek konkrétan meghatározzák a bekeverhető biokomponensek típusát és maximális határértékét. (motorbenzinek esetén 2011.07.01-től legfeljebb 3,7 m/m% oxigéntartalom, legfeljebb 10 v/v% etilalkohol tartalom, dízelgázolajok esetén legfeljebb 7 v/v% biodízel (FAME) tartalom)

Az Európai Parlament és a Tanács a 2003/30/EC irányelvében nyilatkozik a bioüzemanyagok, illetve más megújuló üzemanyagok közlekedési ágazatban való használatának támogatásáról. A Direktíva célja, hogy a tagállamokban a hagyományos motorhajtóanyagok helyettesítésével hozzájáruljon olyan feladatok megvalósításához, mint például az éghajlatváltozással kapcsolatos kötelezettségvállalásoknak való megfelelés és a megújuló energiaforrások alkalmazásának ösztönzése [8].

A 2003/30/EK irányelv előírja, hogy 2005. december 31-re a tagállamok piacán lévő minden közlekedési célú motorbenzin illetve dízelgázolaj - energiatartalomra vonatkozóan - legalább 2% bioüzemanyagot tartalmazzon. Ezt az ajánlott mennyiséget 2010. december 31-re 5,75 e%-ban határozta meg. Az előírások bármely bio-motorhajtóanyaggal teljesíthetők, de a bekeverés után is ki kell elégítenie a motorhajtóanyagnak az aktuális érvényben lévő szabványok előírásait [8]. Az ezeket követő, 2007-ben tett kinyilatkoztatásoknak megfelelően, az Európai Unió 2020-ra 10 e%-ban rögzítette a bio-motorhajtóanyagok részarányát energiatartalomra vonatkoztatva [8,10].

Az Európai Közösségek Bizottsága a „COM(2006) 34” jelű „A bioüzemanyagokra vonatkozó uniós stratégiájában” ismerteti azt a hét politikai pillért, amelyeknek megfelelően csoportosítani fogja a bioüzemanyagok termelésének és használatának támogatására irányuló intézkedéseit. Ezek a következők [7]:

1. A bioüzemanyagok iránti kereslet élénkítése
2. A környezeti előnyök kiaknázása
3. A bioüzemanyagok termelésének és forgalmazásának fejlesztése
4. A nyersanyagbázis szélesítése
5. A kereskedelmi lehetőségek javítása
6. A fejlődő országok támogatása
7. A kutatás és fejlesztés támogatása

A hetedik pontban a Bizottság „kiemelt elsőbbséget biztosít” a második generációs bioüzemanyagokkal kapcsolatos kutatásoknak [7].

Az Európai Parlament és a Tanács 2009/28/EK irányelve a bioüzemanyagokra és a folyékony bio-energiahordozókra vonatkozóan fenntarthatósági kritériumokat állapít meg. Szerepel benne többek között, hogy milyen földterületről származó

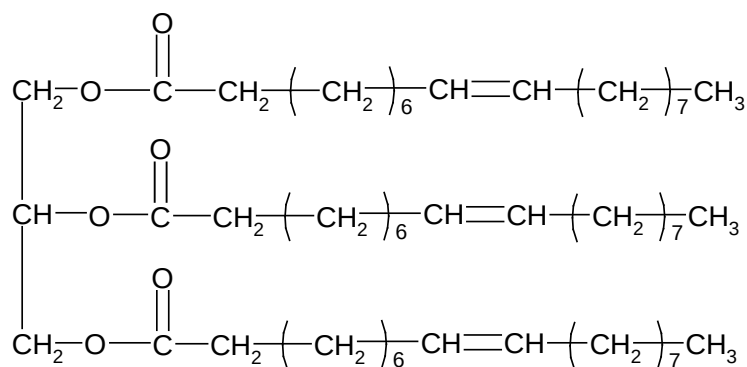
nyersanyagok használhatóak ezek előállítására. Ezen kívül célként jelenik meg, hogy a jelenlegi bioüzemanyagok és a folyékony bio-energiahordozók használatából eredő minimum 35%-os üvegházhatású gázkibocsátás-megtakarítás 2017. január 1-jétől legalább 50%-ra emelkedjen. A Bizottság 2012-től kétfévente jelentést tesz az Európai Parlamentnek és a Tanácsnak azokról a nemzeti intézkedésekről, amelyeket a fenntarthatósági kritériumoknak való megfelelés, és a talaj, víz, illetve levegő védelmében hozott [11].

2.5. Diesel-motorok bio-motorhajtóanyagai

2.5.1. Növényolajok

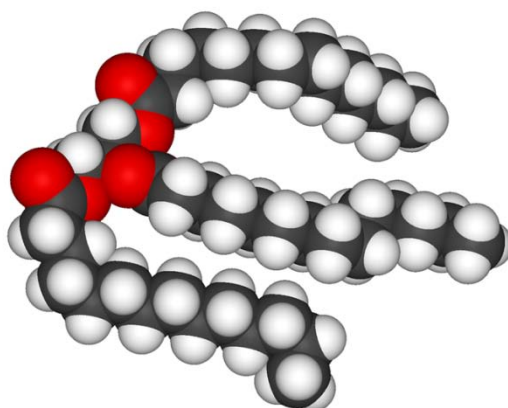
A növényolajok – mint azt már korábban láthattuk (1. táblázat) – alkalmasak Diesel-motorok működtetésére. Rudolf Diesel az 1900-as párizsi világkiállításon öngyulladó belsőégésű motorjának bemutatásához mogyoróolajat használt hajtóanyagként, és kijelentette, hogy „A növényi olajok motorhajtóanyagként való alkalmazása ma még jelentéktelennek tűnhet, de ezek az olajok az idők folyamán olyan fontossá válhatnak, mint amilyen napjainkban a kőolaj- és a kőszénkátrány termékek” [7-13].

A növényolajok fő alkotói több mint 95%-ban a trigliceridek (5. ábra, 6. ábra). A trigliceridek egy háromértékű alkoholnak, a glicerinnel különböző zsírsavakkal alkotott észterei. A zsírsavak egy vagy több kettőskötést tartalmaznak. Az eltérő fajtájú növényekből nyert olajok nagyrészt azonos egyedi zsírsavakból épülnek fel, és csak az egyes zsírsavak részarányában térnek el egymástól (2. melléklet). A nyers növényolaj triglicerideken kívül tartalmaz még szabad zsírsavakat, azok oxidációs termékeit, foszfatidokat, vitaminokat, vizet, mono- és diglicerideket, színezékeket, szabad cukrokat, glükolipideket, szénhidrogéneket, gyantákat, szterolokat, viaszokat, íz- és szaganyagokat, oxidációt katalizáló fémeket, stb. [2, 14-16].



5. ábra

Egy jellemző triglicerid molekula (3 olajsav molekula + 1 glicerín molekula) szerkezeti képlete



6. ábra

Egy jellemző triglicerid molekula (3 olajsav molekula + 1 glicerín molekula) sematikus térbeli modellje

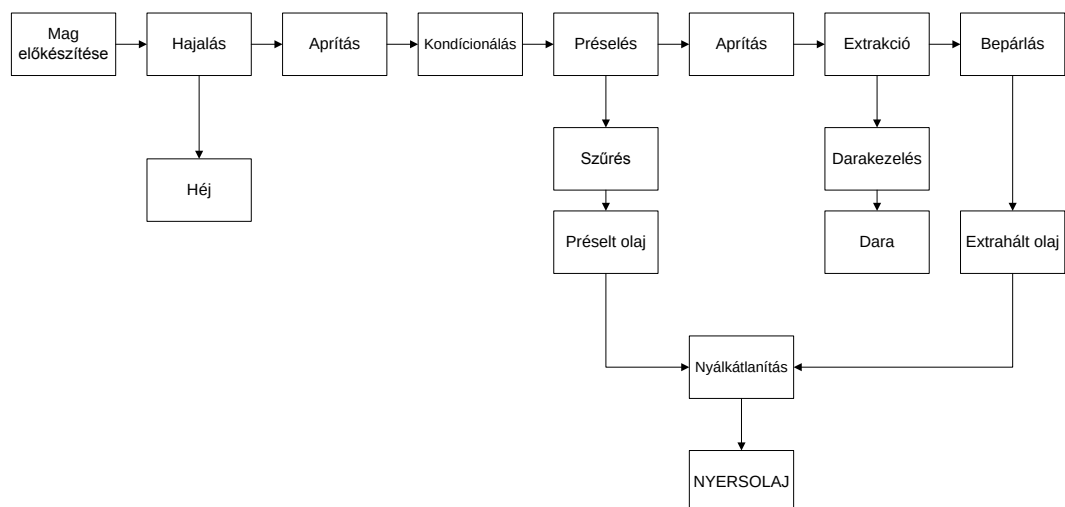
Az egyes magvak olajtartalma különbözik egymástól, illetve ahogy azt a 2. táblázat mutatja, a kinyert olajok fizikai-kémiai jellemzői is. Az egyes növényi olajok eltérő tulajdonságainak oka főként a különböző molekulaszervezetekben keresendő. A kettőskötések csökkentik a molekulák hő- és oxidációs stabilitását, az észtercsoportok pedig könnyen hidrolizálnak víz jelenlétében, tehát alkotóelemeire bomlanak az észterek. Mindkét esetben keletkeznek savak illetve gyanták, amik a szerkezeti anyagokat korrodálják. Az így keletkezett korróziós termékek és a gyanták emellett „eltömítik” a csővezetéseket [2, 16, 17].

A növényolajgyártás az olajmagvak előkezelésével kezdődik. Aszerint, hogy milyen fajta magból szeretnénk az olajat kinyerni, illetve, hogy utána sajtolni vagy extrahálni fogjuk, az egyes előkészítési műveletek is változnak. Az olajkinyerés sematikus folyamatábráját a 7. ábra mutatja [18].

2. táblázat
Különböző növényolajok fizikai-kémiai jellemzői

Jellemzők	Repeolaj	Napraforgó- olaj	Szójaolaj	Olívaolaj	Pálmaolaj	Gyapotosolaj	Lenolaj
Sűrűség, 15 °C-on, g/cm ³	0,915	0,925	0,930	0,920	0,920	0,925	0,933
Lobbanáspont, °C	317	316	330	-	267	320	-
Zavarosodás-pont, °C	0	-16	-8	0	31	4	-18
Dermedéspont, °C	(-8)- (-18)	-18	-18	-9	20-40	+4- (-6)	-27
Kinematikai viszkozitás, 20°C-on, mm ² /s	97,7	65,9	64,9	84,2	szilárd* kb. 40°C-on ig	136,5	51,4
Jódszám, g I ₂ /100g	113	132	134	84	-	108	186
Elszappanosítási szám, mg KOH/g	175	190	192	190	-	195	192
Fűtőérték, MJ/kg	40,5	39,8	39,7	40,0	35,0	39,7	39,5
Cetánszám	44-51	33-35	38,5	-	42	-	-

*22 mm²/s 56°C-on



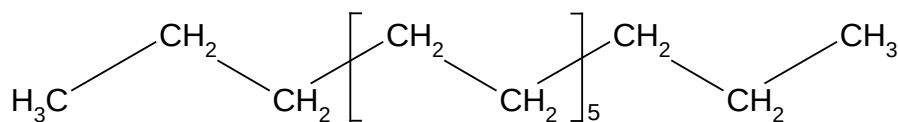
7. ábra
Az olajkinyerés sematikus folyamatábrája

2.5.2. Növényolajok mint motorhajtóanyagok

A növényolajokat magukban és dízelgázolajokba keverve is próbálták dízelgázolajat helyettesítő motorhajtóanyagként alkalmazni. A növényolajoknak azonban számos olyan tulajdonsága van, amely gondokat okozott a hajtóanyag-ellátó rendszerekben illetve a Diesel-motorokban, és üzemeltetési nehézségek léptek fel.

Elsőként megvizsgálva a növényolaj (5. ábra), illetve a dízelgázolaj átlagos molekulaszervezetét (8. ábra), látható, hogy előbbi molekulatömege jelentősen nagyobb, legalább háromszorosa az utóbbinak, emellett pedig ahogy már korábban is

megemlítettük, a növényolaj molekulák legalább egy kettőskötést, illetve észtercsoportot tartalmaznak. Ebből adódóan a növényolaj és a dízelgázolaj fizikai és kémiai tulajdonságai is eltérőek. Ezt mutatja a 3. táblázat [2, 16, 19].



8. ábra
Dízelgázolaj átlagos molekulaszervezete (n-hexadekán)

3. táblázat
Repceolaj, napraforgó olaj és dízelgázolaj fontosabb minőségi jellemzői

	Repceolaj	Napraforgó olaj	Dízelgázolaj (MSZ EN 590:2009 +A1:2010)
Sűrűség, g/cm ³	0,905-0,930	0,9226	0,820-0,845
Viszkozitás 40 °C-on, mm ² /s	38	31,11	2-4,5
Cetánszám	40...42	36	51-56
Zavarosodáspont*, °C	-9- (-15)	-9,5	-14
Lobbanáspont, °C	220	300 felett	55 felett
Kéntartalom, mg/kg	max. 20	max. 6-7	max. 10
Fűtőérték*, MJ/kg	min. 35	39	41,4 - 43,5

*Ezek a tulajdonságok dízelgázolajra nincsenek az adott szabványban rögzítve

Látható, hogy a dízelgázolajhoz képest a növényi olajok:

- sűrűsége nagyobb;
- 40 °C-on mért kinematikai viszkozitása egy nagyságrenddel nagyobb (rosszabb porlaszthatóság);
- cetánszáma kisebb (rosszabb gyulladási hajlam);
- zavarosodási pontja nagyobb (alkalmazási korlát kis hőmérsékleten)
- lobbanáspontja magasabb;
- fűtőértéke kisebb (nagyobb hajtóanyag-fogyasztás);
- könnyebben lebomlanak, ami tárolás során hátrányos;
- szabad zsírsav-tartalommal rendelkeznek (korrózió előidézése);
- nagyszámú kettőskötéssel rendelkeznek (rosszabb hő-, és oxidációs stabilitás), stb.

A felsorolt eltérések miatt nem lehet egyszerűen helyettesíteni a dízelgázolajat növényi olajjal. Ebben az esetben két választási lehetőség adódik: vagy a motorkonstrukciót igazítják az üzemanyaghoz, vagy megfelelő átalakítási technológiát dolgoznak ki a növényi olajra, hogy az ne okozzon működési zavarokat a meglévő Diesel-motorokban. Mivel a célirányosan növényolaj felhasználására alkalmas motor fejlesztési és beruházási költsége magas volna, illetve a kis darabszám miatt sokba kerülne, pár próbálkozástól eltekintve, a kísérletek inkább a növényolaj kémiai szerkezetének átalakítására irányulnak [2, 20].

2.6. Növényolajok motorhajtóanyag célú átalakításának kémiája

Az előzőekben bemutattuk, hogy a növényi olajok trigliceridjeinek átalakítására, vagyis kisebb átlagos molekulatömegű és telített vegyületek kialakítására van szükség ahhoz, hogy a Diesel-motorok működtetésére még inkább alkalmas üzemanyagot kapjunk.

Az irodalom számos megoldást elemez a probléma megoldására. Ezek a következők [21-28]:

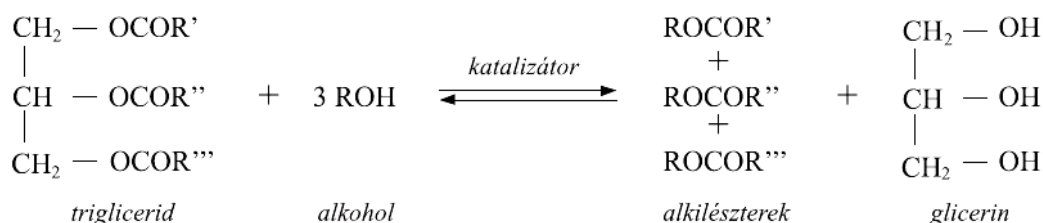
- pirolízis,
- katalitikus krakkolás,
- átészterezés alkohollal (főként metanollal),
- heterogén katalitikus hidrogénezés.

Ezeknek az eljárásoknak alapanyagául szolgálhatnak a növényolajok, az állati zsírok, illetve az egyéb triglicerid tartalmú alapanyagok. A pirolízis és a katalitikus krakkolás még kísérleti szakaszban vannak. A katalitikus krakkolás kedvező alternatív megoldásnak ígérkezik, főleg, hogy a meglévő finomítók FCC üzemének kis átalakításával meg lehetne valósítani, és a bioüzemanyag mellett keletkező etilént és propilént a polimer ipar hasznosítani tudná [21-23, 29]. A trigliceridek heterogén katalitikus hidrogénezése ezzel szemben már túllépve a kísérleti szakaszon, némely országban bevezetésre került, mint például Finnországban, Szingapúrban és Hollandiában. A trigliceridek alkohollal való átészterezése pedig már egy elterjedten használt eljárás [21, 24-28].

2.6.1. Növényolajok átészterezése - biodízel

A biodízel első generációs motorhajtóanyag, tágabb értelemben véve Diesel-motorok üzemeltetésére alkalmas növényolajok (pl. repce-, napraforgó-, szója-, oliva-, pálma-, gyapot-, lenolaj, stb.) és természetes zsírok vagy azok valamilyen származékai, szűkebb értelmezés szerint pedig előbbieik átészterezett származékai. Mivel a nyersanyagforrás legnagyobb része repceolaj (~84%), így főként repceolaj-zsírsav-metilészterekről (RME) beszélhetünk [2]. A növényolaj-zsírsav-metilészterek (NOME) alkalmazhatóak hajtóanyagként önállóan, illetve dízelgázolajba keverve [7, 16, 17, 21].

A növényolajok katalizátor jelenlétében történő átészterezési reakcióegyenletét a 9. ábra mutatja, ahol R az alkohol szénlánc, míg R', R'', és R''' különböző típusú zsírsavak szénhidrogénlánc. A leggyakrabban metanolt alkalmazzák az átészterezéshez [1, 6, 21].



9. ábra

A triglicerid átészterezésének bruttó reakcióegyenlete

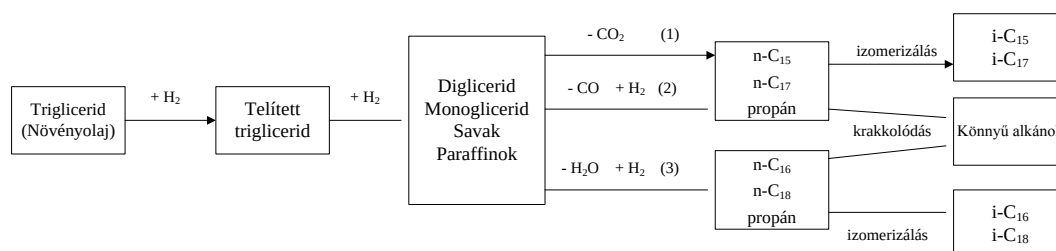
A biodízel előállításakor és felhasználásakor azonban számos problémával kell szembenézni, ezért új kutatások indultak a biogázolaj és a többi újgenerációs (második, harmadik, negyedik generációs) motorhajtóanyagok – önálló, illetve hagyományos hajtóanyagokba kevert – kifejlesztésére, piaci bevezetésére. A növényolaj-zsír-sav-metilészterek főbb hátrányai a következők [3, 4, 14, 30, 31]:

- Oxidációra hajlamos kettőskötések találhatóak a molekulákban, ami oxidációgátló adalékok hozzáadása ellenére is rövid tárolási időt eredményez;
- Az észterkötések hidrolízisre hajlamosak víz jelenlétében – az így keletkezett szerves savak korrozívak;
- Szabad OH-csoporttal rendelkező vegyületeket is tartalmaz, amely színesfém korrózióhoz vezet;
- Metanol tartalma mérgező;
- Kisebb energiatartalom miatt nagyobb motorhajtóanyag-felhasználás (~10-15%);
- A nagyobb CFPP hidegindítási-, és porlasztási problémákhoz vezet;
- A nagyobb viszkozitás miatt nagyobb nyomás szükséges a motorhajtóanyag-ellátó rendszerben;
- Karbonsavtartalma miatt csak megfelelő összetételű motorolaj esetén garantált a hosszú időtartamú és zavartalan üzemelés;
- 5%-felett a NOME-nek is ellenálló szerkezeti anyagokat kell használni;
- Tárolási problémák lépnek fel kb. 5 hónap után;
- A kipufogógáz szaga erőteljes;
- Nagyobb mennyiségű, és jobb minőségű adalékok alkalmazását igényli a NOME hátrányos tulajdonságai miatt (pl. folyásjavítók, oxidációgátlók stb. alkalmazása);

2.6.2. Növényolajok heterogén katalitikus hidrogénezése - biogázolaj

Jól ismert, hogy a Diesel-motorok üzemeltetésére a nagy cetánszámú és jó hidegfolyási tulajdonsággal rendelkező izo-paraffinok a legalkalmasabbak. A Pannon Egyetem MOL Ásványolaj- és Széntechnológiai Intézeti Tanszék Motorhajtóanyag Kutatócsoportja vezette be a világon a biogázolaj fogalmát, mely definíció szerint olyan izo- és normál-paraffinok elegye, amelyeket valamilyen természetes, triglicerid-(zsír-sav-, zsírsavészter-) tartalmú alapanyagok (növényolajok, használt sütőolajok, zsírok, vágóhídi zsiradék, stb.) katalitikus hidrogénezésével állítható elő [3, 6].

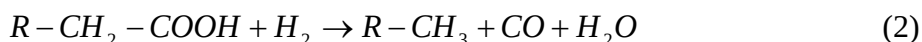
Heterogén katalitikus hidrogénezés során, a trigliceridek többlépcsős katalitikus reakciókkal alakíthatóak alkánokká (10. ábra) [6, 32].



10. ábra
Trigliceridek reakcióútja alkánokká

Az alábbi reakciók játszódnak le:

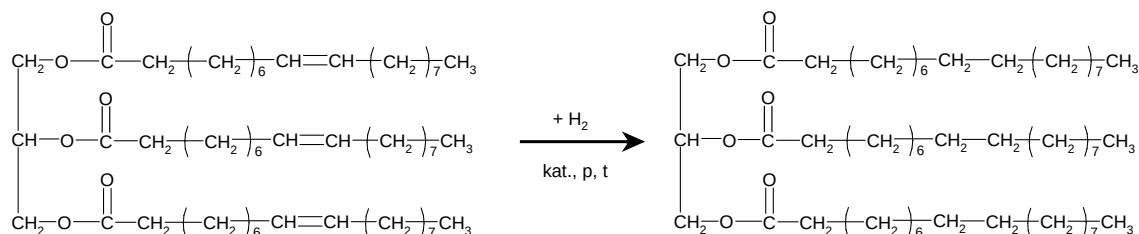
- kettőskötések telítése, hidrogénezése,
- a zsírsav molekulaalkotó szénláncának (hidro) krakkolása,
- heteroatomeltávolítás,
 - o dekarboxilezés (1)
 - o dekarbonilezés (2)
 - o hidrogén jelenlétében történő oxigéneltávolítás (HDO) (3)
- izomerizálás (alkalmazása választható).



2.6.2.1. Kettőskötések telítése, hidrogénezése

A trigliceridek katalitikusan hidrogénezhetők (keményítés), mely az élelmiszeriparban, a margaringyártásban kap szerepet. A margarin alapanyagaként az olajos magvak (repce, napraforgó, gyapot, len olajai) szolgálnak.

A hidrogénezési reakciók katalizátorai a platina, palládium és a nikkel. A margarin előállításánál nikkel katalizátort használnak, mivel a platina és a palládium túl drága. A reakció során a megfelelő műveleti paraméterek alkalmazása mellett a triglicerid molekula zsírsavláncában lévő kettőskötések szelektíven telítődnek. Előnyösebb az olyan növényolaj katalitikus hidrogénezése, amely kevesebb kettőskötést tartalmaz, mivel a hidrogénigény így kisebb lesz. Ilyen például a nagy olajsav tartalmú napraforgó olaj. A reakció terméke a szobahőmérsékleten szilárd halmazállapotú 3 db telített zsírsavláncot tartalmazó triglicerid (11. ábra) [2, 33-35].

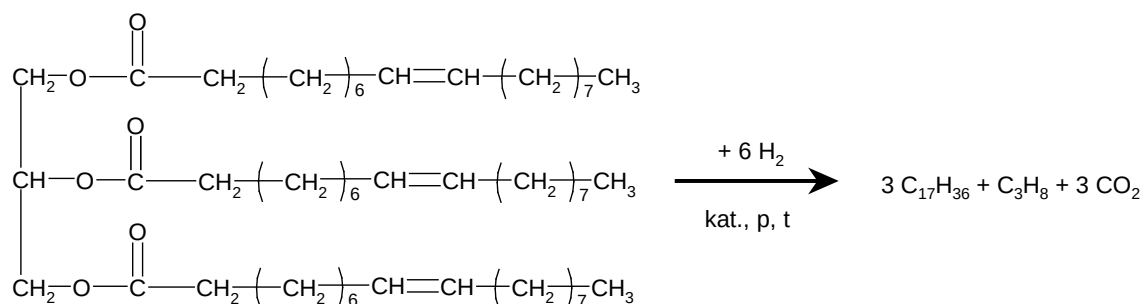


11. ábra

Egy jellemző triglicerid molekula (3 olajsav molekula + 1 glicerín molekula) zsírsavláncában lévő kettőskötéseinek telítése

2.6.2.2. Dekarboxilezés

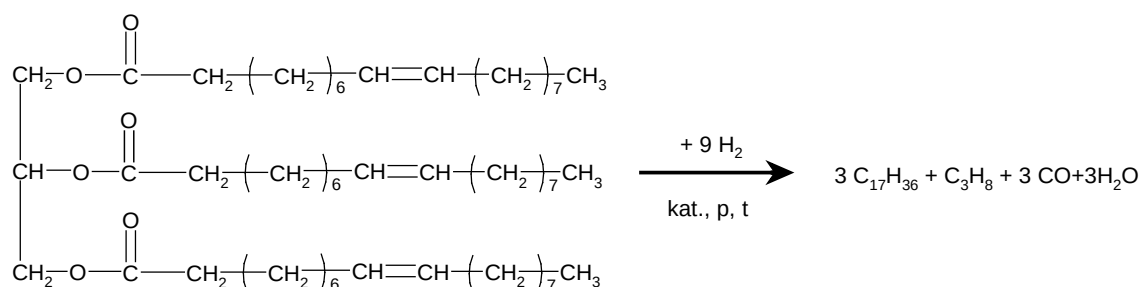
A dekarboxilezés célja, hogy a triglicerid molekulából az oxigént eltávolítsuk szén-dioxid formájában. A reakció során 1 mol telített triglicerid molekula dekarboxilezéséhez 3 mol hidrogén szükséges a megfelelő műveleti paraméterek mellett, adott katalizátor jelenlétében. A céltermék az adott zsírsavláncnál egy szénatomszámmal kisebb normál-paraffin (C₁₅-C₂₁), mely motorhajtóanyag célú felhasználásra alkalmas. Emellett kilép 3 mol szén-dioxid, és keletkezik propán, ami energetikai célra felhasználható. Egy jellemző triglicerid molekula dekarboxilezését és kettőskötéseinek telítését a 12. ábra mutatja [35-40].



12. ábra
Egy jellemző triglicerid molekula (3 olajsav molekula + 1 glicerín molekula)
dekarboxilezése és a kettőskötések telítése

2.6.2.3. Dekarbonilezés

A dekarbonilezés célja a triglicerid molekulából az oxigén eltávolítása szén-monoxid kilépése mellett. A reakció során 1 mol telített triglicerid molekula dekarbonilezéséhez 6 mol hidrogén szükséges a megfelelő műveleti paraméterek mellett, adott katalizátor jelenlétében. A céltermék az adott zsírsavláncnál egy szénatomszámmal kisebb normál-paraffin (C₁₅-C₂₁), mely motorhajtóanyag célú felhasználásra alkalmas. Az emellett képződő 3 mol szén-monoxid és 1 mol propán egy fázisban maradnak. Ez a gázelegy felhasználható energetikai célra. Egy jellemző triglicerid molekula dekarbonilezését és kettőskötéseinek telítését a 13. ábra mutatja [35-40].

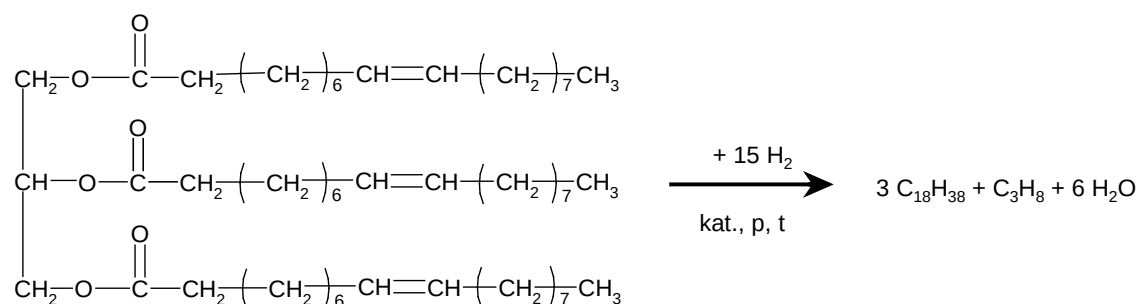


13. ábra
Egy jellemző triglicerid molekula (3 olajsav molekula + 1 glicerín molekula)
dekarbonilezése és a kettőskötések telítése

2.6.2.4. Hidrogén jelenlétében történő oxigéntávolítás (HDO)

A HDO reakció célja, hogy az oxigént hidrogén segítségével, víz formájában eltávolítsák az alapanyagból. A reakció során 1 mol triglicerid molekula 3 mol, a zsírsavláncával megegyező hosszúságú n-paraffinná, valamint propánná és vízzé alakul át (14. ábra). A reakció motorhajtóanyag felhasználásra alkalmas célterméke nagy szénatomszámú (C₁₆-C₂₂) n-paraffin. Kísérőtermék a propán, amely energetikai célra használható fel. 1 mol trigliceridből 6 mol víz keletkezik, amely fázisszeparátorban

könnyen elválasztható a szerves termékektől. A propán, mint gáztermék szintén egyszerűen elválasztható a folyadéktermékektől. A HDO reakció során a kettőskötések telítése is lejátszódik, ezért fő termékkomponensként n-paraffin keletkezik [35-40].



14. ábra

Egy jellemző triglicerid molekula (3 olajsav molekula + 1 glicerín molekula) hidrogén jelenlétében történő oxigéneltávolítása (HDO) és a kettőskötések telítése

A hidrogénező oxigéneltávolítás esetében a dekarbonilezéssel és a dekarboxilezéssel szemben nagyobb a hidrogénigény, és a keletkező víz károsíthatja a katalizátort. A másik két oxigéneltávolító reakcióval ellentétben viszont a HDO során a zsírsavláncok szénatomszáma nem csökken, tehát nagyobb a céltermék tömegszázalékban mért hozama, és nem keletkezik a környezetet terhelő CO₂ illetve CO sem [35-40].

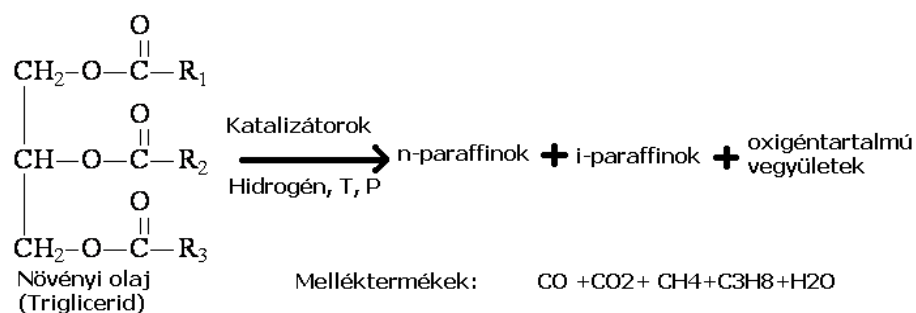
A három reakciótípus lejátszódásának valószínűsége főleg a katalizátor minőségével befolyásolható, ezen kívül a hőmérséklet, a nyomás és a hidrogén mennyiségének változtatásával. Nagyobb hőmérsékleten és kisebb nyomáson a dekarbonilezés és a dekarboxilezés játszódik le nagyobb mértékben, míg a kisebb hőmérséklet és a nagyobb nyomás inkább a HDO reakciónak kedvez [35-40].

2.6.2.5. Izomerizálás

Az eddig bemutatott reakciók (kettőskötés telítése, oxigéneltávolítás) során az alapanyag (triglicerid) szerkezete jelentősen megváltozik. Az ezt követő lépés a keletkezett n-paraffinok i-paraffinná történő átalakítása izomerizálással. Az ily módon előállított n-, és i-paraffinok elegye, a kiváló minőségű gázolaj-keverőkomponensként szolgáló biogázolaj.

2.6.2.6. Biogázolaj előállítása – összegzés

A biogázolaj előállításának bruttó reakcióegyenlete szerint (15. ábra), triglicerid tartalmú alapanyagból nagy i- és n- paraffin tartalmú termék állíthatók elő.



15. ábra

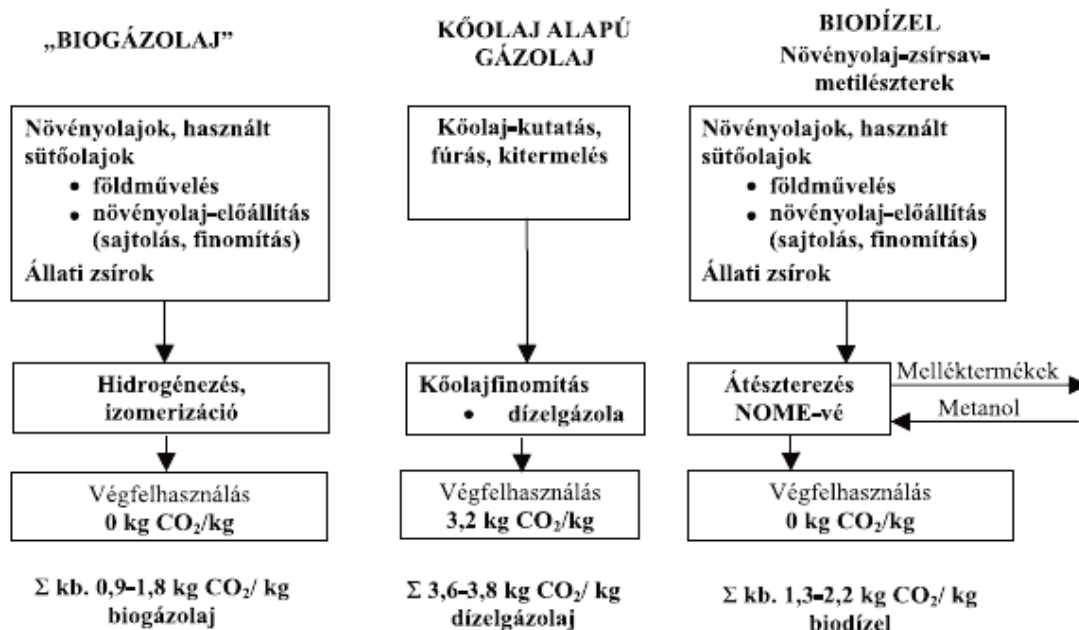
A biogázolaj előállítás bruttó folyamata

A biogázolajok főbb tulajdonságait (4. táblázat) tekintve jobb minőségű biokeverőkomponensnek bizonyul, mint a biodízel (pl. nagyobb cetánszám). Emellett megvizsgálva a biogázolaj teljes életciklusú CO_2 -emisszióját, a biodízellel képest ez lényegesen kisebb (16. ábra) [6].

4. táblázat

A biogázolaj, dízelgázolaj és a biodízel minőségi jellemzői

Jellemző	Biogázolaj	Dízelgázolaj (MSZ EN 590:2009 +A1:2010)	Biodízel (MSZ EN 14214:2004)
Sűrűség, g/cm^3	0,775-0,785	0,820-0,845	0,860-0,900
Viszkozitás 40°C-on, mm^2/s	2,9-3,5	2,00-4,50	3,50-5,00
Cetánszám	75-85	min. 51	min. 51
Desztillációs jellemzők			
10%, °C	kb. 260-270	kb. 200	kb. 340
90%, °C	kb. 295-300	kb. 350	kb. 355
Zavarosodási pont, °C	kb. (-5)-(-30)	(+5)-(-20)	(+5)-(-20)
Fűtőérték, MJ/kg	kb. 44	kb. 43	kb. 38
Fűtőérték, MJ/dm^3	kb. 34	kb. 36	kb. 34
Többgyűrűs aromastartalom, %	0	max. 8	0
Oxigéntartalom, %	0-1	0	kb. 11
Kéntartalom, legfeljebb, mg/kg	< 1	10	10



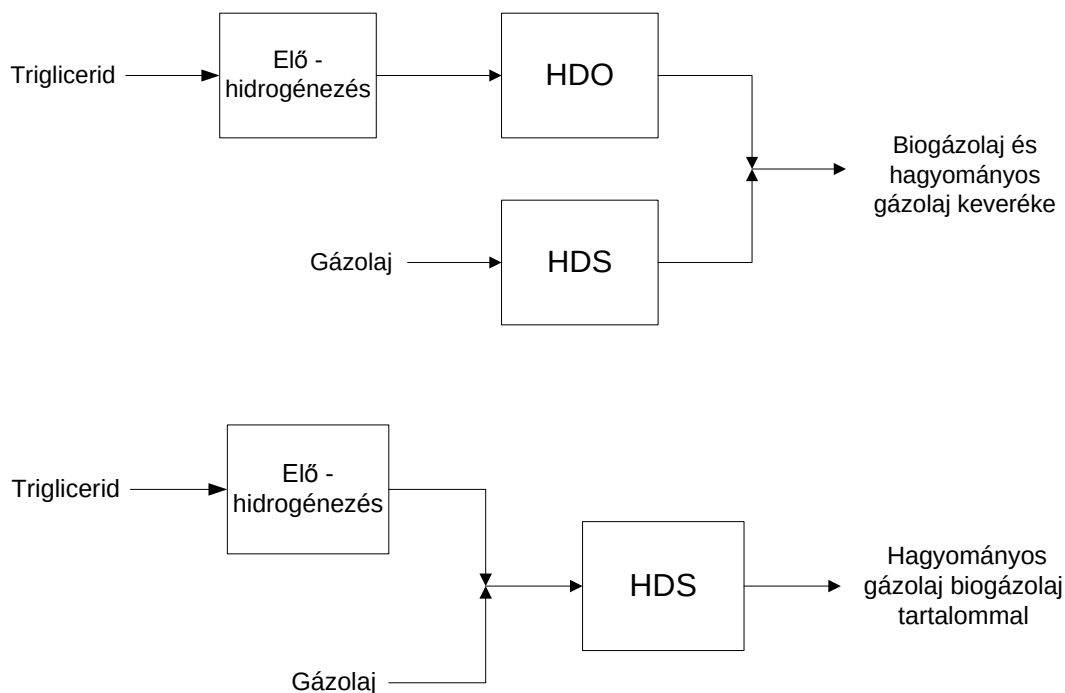
16. ábra
A becsült teljes életciklusú CO₂ emisszió

2.7. Biogázolaj tartalmú dízelgázolaj előállítása

Az előállított biogázolaj a dízelgázolajok kiváló bio-keverőkomponense, ahogy azt már a korábbiakban láthattuk. A következőkben azt tekintjük át, milyen módszerek alkalmasak biogázolaj tartalmú dízelgázolajak előállítására.

A biokomponens tartalmú gázolajok előállítása során általában a már előzetesen külön-külön előállított komponenseket elegyítik a megfelelő arányban. Így állítják elő például a biodízel tartalmú dízelgázolajat is. A biogázolaj dízelgázolajba való keverését világszinten Finnországban alkalmazták először nagyipari méretekben (erről a későbbiekben részletesen írunk). Ennek az eljárásnak a lényege, hogy a nyers növényolajat (illetve egyéb triglicerid tartalmú alapanyagot) biogázolajjá alakítják, ami tökéletes keverőkomponens, hiszen magas n- és i-paraffin tartalmának köszönhetően nagy cetánszámmal rendelkezik. Így ezt előzetesen mélykémentenített (HDS) gázolajhoz keverik. Ennek az eljárásnak a megvalósításához azonban egy új üzem építése szükséges, ami magas beruházási költséget jelent [41, 42].

A probléma kiküszöbölésére a kutatók vizsgálni kezdték azt az eljárást, amellyel az előkezelt triglicerid átalakítása biogázolajjá, és a gázolaj kémentenítése, aromástartalmának részleges telítése egy lépésben megoldható (co-processing). A két lehetséges technológia megoldás egyszerűsített sémáját a biogázolaj tartalmú gázolaj előállítására a 17. ábra mutatja be [41, 42].



17. ábra

Lehetséges előállítási technológiák biogázolaj tartalmú gázolaj előállítására
(HDO – hidrogénező oxigéneltávolítás, HDS – hidrogénező kéneltávolítás)

Az együttes feldolgozással kapcsolatos kísérletek során fontos kérdés, hogy mely finomítói gázolaj áramok esetében, illetve hány százalékban bekevert növényi olaj tartalom mellett lehet ezt az eljárást megvalósítani. Ennek fő oka abban rejlik, hogy a gázolaj hidrogénező kéntelenítése során az aromás komponensek telítése és a heteroatomok eltávolítása a katalizátor ugyanazon aktív helyein játszódhatnak le. Mivel a minőségében javítani kívánt gázolajhoz növényolajat keverünk - amely 10-12%-ban tartalmaz oxigént - jelentősen megnő a heteroatom tartalom, így fontos ezen a kompetitív reakciók vizsgálata [41 - 43].

A továbbiakban áttekintést adunk az együttes feldolgozással (co-processing) foglalkozó kutatásokkal kapcsolatban.

3. A biogázolaj előállításával kapcsolatos kutatások

A különböző növényolajok és gázolajok együttes átalakításának lehetőségével számos kutatócsoport foglalkozik világszerte. A trigliceridek hidrogénezésével foglalkozó nagyszámú közlemény közül a következőket emelnénk ki az együttes feldolgozás tématerületéről:

- jatrofaolaj és gázolaj elegyekkel CoMo, NiMo és NiW katalizátorokon Kumar és társai [45],
- hulladék szójaolaj és gázolaj elegyekkel NiMo és NiW katalizátorokon Tiwari és társai [46],
- gyapotmagolaj és gázolaj elegyekkel CoMo/Al₂O₃ katalizátoron Sebos és társai [47],
- repceolaj és vákuum gázolaj elegyekkel NiMo katalizátoron Simacek és Kubicka [48],
- napraforgóolaj és nehéz vákuum gázolaj elegyekkel NiMo/Al₂O₃ katalizátoron Huber és társai [49],
- napraforgóolaj és gázolaj elegyekkel NiMo/Al₂O₃ katalizátoron Krár és társai [44],
- napraforgóolaj és gázolaj elegyekkel NiMo/Al₂O₃ katalizátoron Tóth és társai [50].

A TDK munkánkhoz hasonlóan George W. Huber, Paul O'Connor, Avelino Corma 2007-ben vizsgálták annak lehetőségét, hogy hagyományos kőolaj finomítóban lehet-e biológiai eredetű alapanyagból dízelgázolaj biokomponenst előállítani. A kísérlethez napraforgóolaj és nehéz vákuumgázolaj (HVO) elegyét használták fel, katalizátorként hagyományos NiMo/Al₂O₃ (3,9% NiO, 18% MoO₃, Haldor-Topsoe TK-525) hidrogénező katalizátort alkalmaztak.

A műveleti paraméterek a következők voltak:

- hőmérséklet: 300-450 °C,
- LHSV: 4,97 h⁻¹,
- 1600 ml H₂/ml folyadék,
- 50 atm H₂ nyomás,
- gázösszetétel: 91% H₂ és 9% Ar.

A kísérletek során megállapították, hogy a nyíltláncú alkánok hozama a növekszik a növényolaj bekeverésének a mértékével.

A hőmérséklet és növényolaj tartalom növelésével a könnyű komponensek részaránya növekedik (-50-tól +65 °C-ig). Ez a hidrogénezés során a növényolajból képződő szén-oxidok, propán és víz miatt van. A többi alacsony forráspontú (65-150°C) illetve a 150-250°C-ig terjedő részek mennyisége a hőmérséklet emelésével növekszik, a napraforgóolaj bekeverése csak magasabb hőmérsékleten van hatással a hozamra. A könnyűkomponensek hozama 400 °C felett növekszik jelentősen a növényolaj tartalom emelésével, míg a napraforgóolaj esetén ez már 350°C-tól megfigyelhető. Ennek oka az, hogy a krakk reakciók egyre erőteljesebbé válnak. A 250-380°C közötti célfrakció hozama a növényolaj mennyiségének a növelésével nő, egészen addig, amíg az előbb említett krakk reakciók jelentőssé nem válnak (400 °C), maximum 30% növényolaj

bekeveréséig. A 380-520°C fok közötti rész főként a HVO-ból származnak, ennél magasabb forráspontú komponensek a maradék trigliceridek.

A kéntelenítés hatásfokát vizsgálták a kutatók a hőmérséklet függvényében különböző növényolaj tartalmak mellett és azt figyelték meg, hogy a hőmérséklet növelésével nő a kéntelenítés hatásfoka. Azonban arra nem tért ki a vizsgálat, hogy maga a növényolaj tartalom milyen befolyással van a kéntelenítés hatásfokára, egyedül csak azt állapították meg, hogy a reaktorban a kontaktidőt növelni kell ugyanazon hatásfok eléréséhez.

A szerzők véleménye szerint ez az eljárás alkalmas lehet a biokomponens tartalomra vonatkozó törekvések kielégítésére, továbbá, hogy a HVO-növényolaj elegendő a legalkalmasabb erre a célra [49].

Másik kutatás amivel behatóbban foglalkoztunk, az a Simacek és Kubicka kutatócsoportjának munkája volt. Repceolaj és vákuum gázolaj elegyek átalakítását vizsgálták NiMo katalizátoron. A kísérletek során 5% növényolajat keverték a vákuum gázolajhoz és a következő paraméterek mellett végezték el a kísérletet:

- hőmérséklet: 400-420 °C,
- nyomás: 180 bar,
- LHSV: 1,0 h⁻¹,
- H₂/CH arány 1000:1.

A kísérletek során megfigyelték, hogy amikor 400 °C-ról 420°C-ra növelték a hőmérsékletet, a krakkoló és izomerizáló reakciók sokkal inkább előtérbe kerültek, habár a C₁₇ és C₁₈ n-paraffinok mennyisége nem nőtt szignifikánsan, de továbbra is jelentős maradt. Továbbá a hőmérséklet növelésével csökkent a n-paraffinok mennyisége, amely előnyös, mert ezzel a hidegfolyási tulajdonságok jobbra váltak.

Mindkét hőmérsékleten kapott termékek jó minőségűek voltak. Megfelelőek a hidegfolyási tulajdonságaik (CFPP: -13 °C és -24 °C), viszkozitásuk szabványos volt és több más tulajdonságuk is. Azonban egyik se tudta kielégíteni a jelenlegi dízelgázolaj szabványokat. A 400 °C-on kapott termék kéntartalma nagyobb volt, mint 10 mg/kg, a 420 °C-on előállítottak pedig a sűrűsége volt kisebb, mint az előírt.

A szerzők véleménye szerint ígéretes megoldás a növényolaj és gázolaj elegyek hidrokrakkolása, hogy biokomponenses tartalmú dízelgázolajat lehessen előállítani. Azonban továbbra is kulcskérdés, hogy a hidegoldali tulajdonságait még javítani kell a termékeknek [48].

Egyetemünkön, a MOL Ásványolaj- és Széntechnológiai Intézeti Tanszéken, Dr. Hancsók Jenő vezetésével számos kísérlet folyik a növényolaj és gázolaj elegyek katalitikus átalakításával kapcsolatban. A kísérletek elég széleskörűek, valamennyi paraméter módosításának a hatását vizsgálják.

A kísérleteket a következő paraméter tartományokban vizsgálták az elmúlt időszakban [41, 42, 44, 50 - 53]:

- hőmérséklet: 300-380 °C,
- nyomás: 60-80 bar,
- LHSV: 1,0-3,0 h⁻¹,
- H₂/CH arány: 300-600 Nm³/m³,
- növényolaj tartalom: 0-100%.

A vizsgálatok során kiváló minőségű termékeket sikerült előállítani, alacsony kén-, nitrogén- és aromástartalommal, amelyek közül egyes termékek a mérsékeltövi nyári dízelgázolaj szabványt is kielégítették.

Több kutatócsoport kísérletei során problémát okozott a termékek megfelelő kén tartalmának (<10 mg/kg) elérése. Ezért fontos megvizsgálni a triglicerid tartalom hatását a kéneltávolításra.

A termékek CFPP értékének a növekedése jelenti a legnagyobb problémát a növényolaj mennyiségének a növelésével, ahogy azt számos más kutatás is említi. Ezért szükséges további kutatásokat végezni a megfelelő katalizátorok, paraméterek meghatározására, illetve a termékek további katalitikus átalakításának vizsgálatára.

4. Ipari eljárások

4.1. NExBTL technológia

A finn Neste Oil nevű cég NExBTL technológiája az egyik legígéretesebb fejlesztés a biológiai eredetű Diesel-motorhajtóanyagok előállítására [54].

Alapanyagként különféle biomassza forrásokat – zsírsavak, növényi olajok, állati zsírok – lehet felhasználni. A termék minőségére azonban különösebb hatással nincsen, hogy milyen alapanyagot táplálnak be [55].

Az eljárás három lépésből áll, az első az előhidrogénezés. Az előhidrogénezés azért szükséges, hogy a kettőskötéseket telítsék, és az egyéb szennyező anyagokat átalakítsák. A második, az oxigéneltávolító lépés (HDO). Itt történik meg a biológiai alapanyag szerkezetének a megbontása, az oxigén, nitrogén, foszfor, kén és a könnyű szénhidrogének gázként való eltávolítása. Ehhez egy vagy több katalizátorágyat használnak, amit elhelyezhetnek egy vagy több reaktorban. A víztelenítés után következik a harmadik, befejező lépés, az izomerizálás. A második lépésben kapott termék n-paraffinokban dús, amelynek a hidegoldali tulajdonságai kedvezőtlenek. Ennek kiküszöbölése érdekében történik az izomerizáció [56].

A NExBTL technológiával előállított biogázolaj kiváló tulajdonságokkal bír: kén-, aromás- és oxigénmentes, 250 °C - 310 °C-os forrásponttartomány, 84-99 közötti cetánszám, akár - 30 °C-os zavarosodási pont, nagy tárolási stabilitás [57,58].

A szabadalmak által javasolt műveleti paraméterek és katalizátorok a következők [56]:

- előhidrogénezés
 - o hőmérséklet: 150-250°C
 - o nyomás: 10-100 bar
 - o katalizátor: hordozós Pd, Pt, Ni, NiMo, CoMo, pl. NiMo/Al₂O₃ és CoMo/Al₂O₃
- hidrogénező oxigéneltávolítás
 - o hőmérséklet: 300-400°C
 - o nyomás: 50-100 bar
 - o katalizátor: hordozós Pd, Pt, Ni, CoMo, NiMo, pl. NiMo/Al₂O₃
- izomerizálás
 - o hőmérséklet: 300-400°C
 - o nyomás: 20-100 bar
 - o katalizátor: SAPO 11, SAPO-41, ZSM-22, ZSM-23, ferrit és Pt, Pd, Ni, továbbá Al₂O₃, SiO₂, pl. Pt/SAPO-11/Al₂O₃, Pt/ZSM-22/Al₂O₃, Pt/ZSM-23/Al₂O₃ Pt/SAPO-11/SiO₂.

A Neste Oil ma már négy üzemet is működtet a világban, ahol ezt a technológiát alkalmazzák. Ezek közül kettő Porvoóban (Finnország) van. Az elsőt 2007-ben indították 190 000 t/év kapacitással, a másikat 2009-ben szintén ekkora kapacitással [62]. Szingapúrban egy 550 millió € értékű beruházással egy 800 000 t/év kapacitású üzemet építettek, amely 2010 novemberében kezdte a működését. A negyedik üzemüket Rotterdamban valósították meg, szintén 800 000 t/év kapacitással. 2011. szeptember 20-án jelentették be hivatalosan, hogy megkezdte a működését a rotterdami üzem [63].

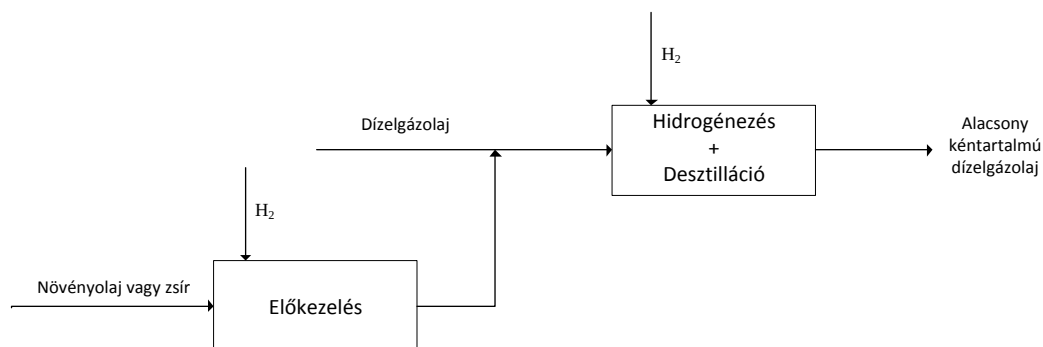
2011. június 7. a Neste Oil elindított egy hosszú távú kísérletet, melyben 24 tanker kocsijukat 1 éven keresztül 100% NExBTL-lel tankolják. A teszt célja, hogy minél több adatot gyűjtsenek az üzemanyag sajátosságairól, főleg a hidegoldali tulajdonságairól, illetve a Diesel-motorok viselkedéséről [64].

Helsinki város tömegközlekedésében 100% NExBTL motorhajtóanyagot használnak [65]. Ez egy másik példa arra, hogy önmagában a tiszta biogázolaj alkalmas a kőolaj eredetű dízel gázolaj helyettesítésére.

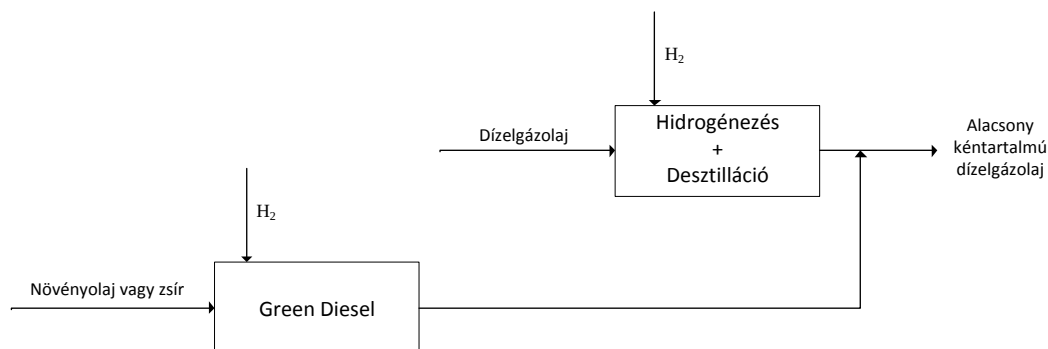
4.2. Ecofining™ technológia

A UOP LLC vállalat is kifejlesztette a saját technológiáját, hogy a növekvő megújítható forrásból származó dízelgázolaj igényeket ki tudják elégíteni. A kidolgozott eljárást Ecofining™-nak nevezték el. Az eljárás termékeként kapott üzemanyag a Green Diesel nevet kapta [66-72].

Az eljárás alapanyaga különböző növényi olajok és állati zsiradékok, amelyet hidrogéneznek. A UOP ezeknek az alapanyagoknak a felhasználhatóságát vizsgálta egy meglévő kőolajfinomító esetén. Kétféleképpen végezték el a kísérleteket: dízelgázolajjal együtt dolgozták fel (18. ábra), illetve egy külön üzemben kezelték a növényolajat és utólag keverték be a biogázolajat a dízelgázolajhoz (19. ábra).



18. ábra Előkezelés és együttes feldolgozás



19. ábra Önálló feldolgozás

Az első megoldást (18. ábra) egy hidrogénező kéntelenítő üzemben vizsgálták. A hidrogénező üzemet az alábbi feltételek mellett üzemeltették [68]:

- alapanyag: lepárlási gázolaj + 10%-nál kevesebb FCC könnyű ciklusolaj
- $1,7 \cdot 10^6$ t/év kapacitás, 65,5 barg szeparátornyomás, $1,1 \text{ h}^{-1}$ LHSV,
- $\sim 370 \text{ kJ/kg}$ hőfelszabadulás,
- 30 hónap periódusidejű, fejlesztés alatt álló CoMo katalizátor,
- a katalizátor aktivitás-csökkenésének ellensúlyozására a hőmérsékletnövelés határértéke maximális értéke legfeljebb 27°F lehet.

A kísérlet célja az volt, hogy együttes feldolgozás esetén 5% Green Diesel-t tartalmazó (G5) dízelgázolajat állítsanak elő [68]. Biokomponensként 100% szabad zsírsav tartalmú barna zsírt használtak fel, és feltételezték, hogy az oxigéntartalmát teljesen eltávolították hidrogénezéssel, amely vízzé és n- paraffinná alakult. G5 gázolaj előállításához 5,8% biológiai eredetű komponenst kell hozzá keverni.

Kísérleteik során három esetet vizsgáltak meg:

- „Alapeset”: csak tiszta gázolaj alkalmazása,
- „Eset 1”: A barna zsír tulajdonságainak a hatását hivatott demonstrálni. Ugyanaz, mint az „alapeset”, csak 5,8% biokomponenst keverték a gázolajhoz. A gázolaj mennyiségét $1,6 \cdot 10^6$ t/év-re csökkentették, míg a barna zsír mennyisége körülbelül 100 000 t/év volt, így hozzávetőlegesen 5% Green Dieselt tartalmazott a termék.
- „Eset 2”: A megnövekedett folyadékterhelés hatását mutatja be. A hozzáadott biomassa miatt megnőtt az alapanyag mennyisége. Továbbá azt feltételezték, hogy a recirkulációs kompresszornál nem jelentkezik kapacitás probléma, így növelhető annak a kapacitása.
- „Eset 3”: Ugyanaz, mint az „Eset 2” csak itt a kompresszor kapacitását az „alapeset” szintjén tartották.

A barna zsír és más biomasszák átalakítása során főleg n-paraffinok keletkeznek. A magasabb n-paraffin tartalom pedig százalékonként 2-3 °F zavarosodáspont növekedést jelent a céltermékek esetében. Ez a G5 dízelgázolaj esetében akár 10-15 °F zavarosodáspont emelkedés is lehet. A hidegoldali tulajdonságok javítására egy izomerizáló katalizátor alkalmazása lenne célszerű. Azonban ehhez a kéntelenítő üzemet bővíteni/átalakítani kellene, mert kétlépéses eljárással lehetne megoldani a problémát [68].

A UOP javaslatot tett a növényi olajok, állati zsírok önálló feldolgozására is. Azonban az alapanyagok előkezelése szükséges, hogy a különböző szennyezőanyagokat (például víz, alkáli fémek) eltávolítsák. A javasolt technológia szintén egy tipikus hidrogénező kéntelenítő üzem paramétereinek felel meg. [68,70]

A technológia célja a kettőskötések telítése, a HDO, a dekarboxilezési reakciók lejátszatása egy vagy két katalizátorágyon (reaktorban). Két katalizátorágyas (reaktor) esetben, az elsőn a trigliceridek zsírsavláncainak a telítése, míg a másodikon a dekarboxilezés és HDO reakciók játszódnak le. Egy katalizátorágyas (reaktor) megoldásnál pedig, az ágy tetején a telítés, közepén és alján a másik két folyamat játszódik le. A UOP főleg az utóbbi megoldást javasolja [70].

Hasonlóan, mint az együttes feldolgozásnál, a termék itt is n-paraffinokban dús, ezáltal rossz hidegoldali tulajdonságokkal bír. Ennek megoldására szintén egy izomerizáló lépés alkalmazása javallott [68,70].

A fő lépés (HDO) ajánlott paraméterei a következők [70]:

- hőmérséklet: 290-345°C,
- nyomás: 35-70 bar,
- folyadékterhelés: 1,0-4,0 h⁻¹.

4.3. H-Bio eljárás

A brazil Petrobras olajcég „H-Bio eljárásnak” nevezte el a különböző növényolajok kőolajfinomítói üzemben, gázolajpárlatokkal együttesen történő átalakítását [73-78].

Az eljáráshoz alapanyagként növényi olajat vagy állati zsiradékot lehet felhasználni. A növényi olajok közül főképp a szójaolajat, ricinusolajat, pálmaolajat, mogyoróolajat és a használt étkezési sütőolajat említi meg a szabadalom. Ezeket 1-75% arányban keverik a fosszilis eredetű gázolajhoz. A biokomponenseket különösebb előkezelés nélkül fel lehet használni a technológiához, csak az olyan szennyező anyagokat kell eltávolítani, mint például a szilárd részecskéket, a vizet és az oldhatatlan sókat [78].

Az alapanyag hagyományos, kőolaj eredetű részéhez pedig nehéz gázolajat, illetve az irodalom által REPLAN nevezetű gázolajáramot lehet használni. Ez a REPLAN gázolajáram könnyű ciklusolajból és/vagy kokszolói gázolajból, könnyű gázolajból és ciklusolajból áll [78].

A technológia lényegében egy HDT egységen alapszik. Ehhez alapvetően fém-oxid γ -alumínium-oxid hordozós (teljesen vagy részlegesen szulfidált) katalizátort használnak. A γ -alumínium-oxid savassága a gyenge és közepes között helyezkedik el. Aktív komponensként olyan szulfidokat célszerű használni, amelyekben a VIII (Co, Ni) és a VI/B (Mo, W) csoport fémjeinek aránya 0,33-0,54 tartományba esik [78].

A kísérlet során a reaktor alkalmazott paraméterei a HDT üzemeknél megszokott tartományban volt. A pontos értékek a következők voltak: 90 bar nyomás, $1,0 \text{ h}^{-1}$ LHSV, 800 Ndm^3 hidrogén/ dm^3 alapanyag arány [78].

A kísérleti eredmények alapján megállapítható, hogy a növényi olajok bekeverése a kőolajfinomítói gázolajpárlathoz egyértelműen javítja a termékek minőségét. A hidrokrakk reakciók során keletkezett n-paraffinok nagymértékben növelik a cetánszámot, arányosan a növényi olaj mennyiségével. Azonban a n-paraffinok arányának növekedésével, a termékek hidegszűrhetőségi határhőmérséklete növekszik, ha hideg éghajlati viszonyoknak megfelelő könnyű gázolajba keverik a növényolajat. Ezzel ellentétben, ha trópusi éghajlati viszonyoknak megfelelő (nagy CFPP-jű), nehéz és REPLAN gázolajhoz keverik, akkor a hidegszűrhetőségi határhőmérséklete csökken a terméknek. Továbbá a kőolajfinomítói gázolajhoz képest a termékek sűrűsége csökken, illetve oxidációs stabilitásuk jelentős javul.

A Petrobras által elvégzett tanulmány alapján, a növényi olaj (főképp ricinusolaj és szójaolaj) bekeverése a finomítókban rendelkezésre álló gázolajáramokba előnyösen hat a kapott termékek tulajdonságaira (különösképpen a cetánszámmra). A technológia ajánlott fő paraméterei a következők [75-78]:

- nyomás: 90 bar,
- folyadékterhelés: $1,0 \text{ h}^{-1}$,
- 800 Ndm^3 hidrogén/ dm^3 alapanyag arány.

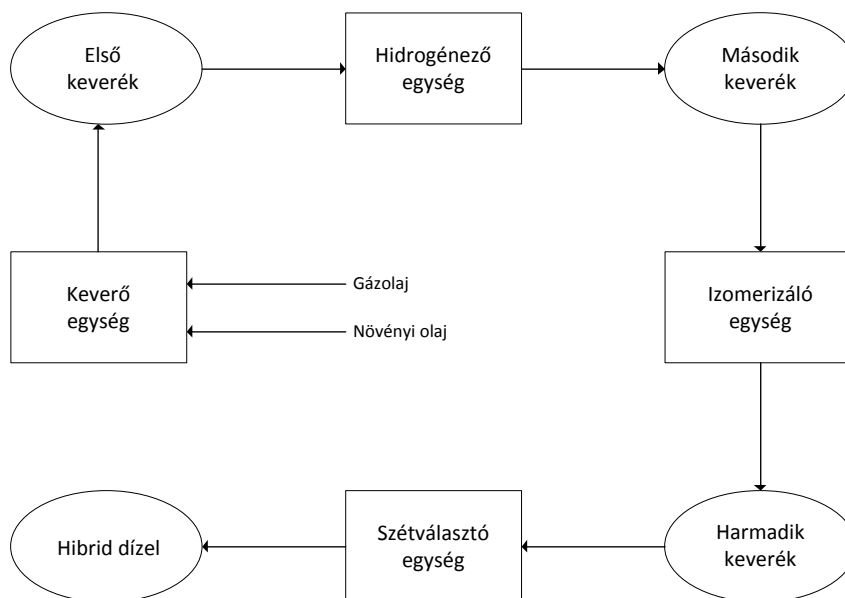
4.4. Chevron: „Hybrid Diesel”

A növényi olajok és a kőolajfinomítói gázolajok együttes feldolgozásával az amerikai Chevron olajvállalat is foglalkozott. Az általuk kidolgozott eljárással kapott terméket „hibrid dízel”-nek nevezték el [79].

Alapanyagként bármilyen biológiai eredetű anyagot fel lehet használni, amely tartalmaz szabad zsírsavakat (például növényi olajok, mikroalgákból kinyert olaj [80]). A tanulmány maximum 10% biokomponens tartalmú gázolaj elegyeket vizsgált [79].

Az eljárás két lépésből áll, egy katalitikus hidrogénezésből és egy izomerizálásból. A technológia sematikus folyamatábráját a 20. ábra mutatja. Első lépésben egy keverő egységben a növényolajat és a gázolajat összekeverik, így

létrehozva az „első keveréket”. A hidrogénezés célja, hogy az első keverékben lévő triglicerid molekulákból az oxigént eltávolítsák, illetve, hogy a keverék kéntartalmát nagymértékben lecsökkentsék (<10 mg/kg). A létrejött „második keverék” zavarosodási pontja még viszonylag magas (-6°C), ezért egy izomerizáló egységben átalakítják, így kapva a „harmadik keveréket”. A keverék zavarosodási pontja a izomerizálás után már -25 °C. A nyert elegyet ezután szétválasztják, és megkapják a terméket, a hibrid dízelt. [79]



20. ábra

A hibrid dízel előállításának sematikus folyamatábrája

A Chevron által kidolgozott technológiának a különlegessége abban rejlik, hogy a hidrogénezés és az izomerizálás között nincs szükség a H_2S és az NH_3 eltávolítására. Ezzel a megoldással jelentős üzemeltetési költségeket lehet megtakarítani. A hátránya az, hogy olyan izomerizáló katalizátorokat kell kiválasztani, amik kén- és nitrogéntűrőek. [79]

A kísérletek során 5% repceolajat kevertek a gázolajhoz. A céltermék hozam azonban csak ~89% volt. A hidrogénező egység, egy tipikus HDS üzem volt, amelynek a fő paraméterei a következők [79]:

- hőmérséklet: 290-430 °C,
- nyomás: 40-140 bar,
- $0,7 \text{ h}^{-1}$ LHSV
- katalizátorok: 65 CoMo/ Al_2O_3 , 35 NiMo/ Al_2O_3 ,
- a hidrogén parciális nyomása: 35 – 100 bar.

Az izomerizáló egység paraméterei:

- hőmérséklet: 340-360 °C,
- nyomás: 50 bar,
- $1,8 \text{ h}^{-1}$ LHSV,
- katalizátor: Pt/SM-7,
- a hidrogén parciális nyomása 36 bar.

4.5. Ipari technológiák – összefoglalás

A növényolajok katalitikus hidrogénezésével kapcsolatos eddigi kutatások, publikációk és szabadalmak alapján megállapítottuk, hogy ezen technológiával kiváló minőségű, Diesel-motorok hajtására alkalmas motorhajtóanyag állítható elő, amely mind önmagában, mind pedig dízelgázolaj-keverőkomponensként felhasználható.

Jelenleg még kevés üzem működik a világban, de ezek közül a legkiemelkedőbb a NExBTL technológia. A mostani információk szerint a rendelkezésre álló megoldások és technológiák rövid bemutatását az (5. táblázat) táblázatban foglaltuk össze.

5. táblázat
Növényolaj hidrogénező technológiák

Technológia neve	Technológia kidolgozója/tulajdonosai	Kilátások/lehetőségek
„Németországi kutatások”/ VEBA eljárás	nincs információ	Az utóbbi években nem jelent meg információ a technológiáról.
SuperCetane technológia	CANMET/ National Resources Canada	Félüzemi megvalósítás
NExBTL technológia	Neste Oil	Porvoo: 2 db 190 000 t/év Szingapúr: 800 000 t/év Rotterdam: 800 000 t/év
Japán HBD technológia	Nippon Oil	Konzorcium alakult a technológia kereskedelmi méretűvé tételére.
„Green diesel” eljárás	UOP LLC	250 000 t/év kapacitású üzem az ENI vállalattal közösen Hely: Livorno/Olaszország
H-Bio eljárás	Petrobras olajvállalat	2007-ben 3-4, 2008-tól 5 üzemben való alkalmazás.
„Hybrid Diesel”	Chevron	nem ismert

Fontos gazdasági kérdés, hogy a kőolajfinomítóknak már meglévő katalitikus hidrogénező üzemekben vagy egy újonnan épített üzemben célszerű-e a növényolaj alapon történő biogázolaj előállítás. Meglévő üzem esetén, az alapanyag ellátásba keverhetik be a biokomponenst, és az adott üzem paramétereivel működtethetik. Ha átalakítás szükséges, üzemeltethető tisztán biokomponenssel.

Abban az esetben, ha új beruházást végeznek, akkor célszerű már meglévő kőolajfinomító területére építeni, mivel az átalakításhoz szükséges hidrogén, valamint az elengedhetetlen segédenergiák (pl. elektromos áram), vizsgálati módszerek, termékkeverő rendszer, stb. ott már rendelkezésre állnak, vagy kisebb beruházással elérhetővé tehetők. Továbbá ez esetben, az új üzem viszont képes lesz a biológiai eredetű komponensek széles skálájának az átalakítására.

5. Kísérleti rész

5.1. Célkitűzés

A kísérleti munkánk célja az volt, hogy orosz kőolajból származó nehéz gázolaj és magyar napraforgó olaj elegyéből, egy kiválasztott, az adott célra még nem vizsgált katalizátor segítségével, nagy hozam mellett (>90%), a dízelgázolaj termékszabványt (MSZ EN 590:2009+A1:2010) kielégítő biokomponens tartalmú dízelgázolajat állítsunk elő.

5.2. Alapanyagok

A kísérlet során az alapanyagokat gázolaj, illetve növényolaj különböző arányú keveréke adta. Az orosz kőolajból előállított nehéz gázolaj a MOL Nyrt. Dunai Finomítójából származik, az AV-2 egységből, növényolajként pedig hazai eredetű napraforgó olajat használtunk.

A vizsgálatot 0, 5, 15 és 25 m/m%-os növényolaj tartalom mellett végeztük. Az így előállított alapanyagok, illetve a napraforgó olaj főbb tulajdonságait a 6. táblázatban foglaltuk össze.

6. táblázat Alapanyagok tulajdonságai

Tulajdonságok	Vizsgálati módszer	Gázolaj (GO)	95% GO + 5% NO	85% GO + 15% NO	75% GO + 25% NO	Napraforgó olaj (NO)
Sűrűség (15,6°C), g/cm ³	EN ISO 12185:1996	0,8513	0,8553	0,8615	0,8695	0,9226
Viszkozitás (40°C), mm ² /s	EN ISO 3104:1996	5,36	6,68	9,18	11,81	31,11
Savszám, mg KOH/g	EN 14104:2003	0,03	0,03	0,04	0,04	0,08
Jódszám, g I ₂ /100g	EN 14111:2003	0,5	4	17	36	122
Aromás tartalom, %	EN 12916:2006	37,60	35,79	31,91	28,23	0,00
CFPP, °C	EN 116:1997	4	5	6	9	20
Kén tartalom, mg/kg	EN ISO 20846:2004	10370	9860	8815	7770	1000
Nitrogén tartalom, mg/kg	ASTM-D 6366-99	228	216	194	172	7
Oxigén tartalom, %	CHNS/O analizátor	16 mg/kg	0,57	1,72	2,87	11,50
Lobbanáspont, °C	EN ISO 2719:2002	79	80	80	81	>300
Desztillációs jellemzők	EN ISO 3405:2000					
Kezdő forráspont		213	212	214	213	n
10 v/v%		279	285	288	292	n
50 v/v%		324	329	335	340	n
90 v/v%		355	363	n	n	n
Végforráspont		368	n.a.	n.	n	n
Cetánszám	IQT analizátor	49	48	47	45	36

CFPP: cold filter plugging point, hidegszűrhetőségi határhőmérséklet

n: nem mérhető a napraforgó olaj hőbomlása miatt

5.3. Kísérleti berendezés

A heterogén katalitikus hidrogénezési kísérletek elvégzése a Finommechanikai- és Elektronikus Műszergyártó Szövetkezet által gyártott, és a Tanszéken célirányosan módosított OL-105/1 típusú ikerreaktoron történt. Alább látható a kísérleti berendezés vázlata (21. ábra), illetve a hozzá tartozó jelmagyarázat (7. táblázat).

A palacktárolóban elhelyezett hidrogén- és egyéb gázok külön vezetékrendszeren keresztül jutnak a kísérleti csarnokba. A reaktorrendszerbe a gáz a V-1 elzáró szelepen illetve a V-2 szabályozó szelepen keresztül lép. A palackok nyomása a 250 bar méréshatárú PI1 Bourdon-csőves manométerrel mérhető.

Az 1-es jelű oxigén eltávolító szerepe az, hogy a hidrogéngáz esetleges oxigén tartalmát vízzé alakítsa a benne lévő palládium/alumínium-oxid katalizátor segítségével. A gázban lévő víztartalom megkötését, tehát a gáz szárítását a 2-es jelű edényben lévő molekulaszita végzi. Az így előkészített gáz nyomása a V-3 elzáró szelep után elhelyezett 130 bar méréshatárú PI2 jelű manométerrel mérhető.

A gáz (hidrogén és egyéb gáz) a V-4 szabályozószelepen, a PI3 jelű 130 bar méréshatárú manométeren, illetve a 3-as jelű gázszűrőn keresztül áramlik, majd az üzemmódtól függően az esetleges cirkuláltatott gázzal keveredve a V-5 szabályozószelepen át az FIC-1 jelű Brooks típusú áramlásmennyiség mérő/szabályozó készüléken halad keresztül. Utóbbi alkalmas a reaktorba belépő gáz mennyiségének szabályozására, és az áthaladó gáz mennyiségének mérésére. Az innen kilépő gáz nyomását a PI14-es jelű manométer méri, majd a V-6 jelű szabályozószelepen illetve a V-12 visszacsapó szelepen át haladva eléri a keveredési pontot. A szabályozó kiiktatása a megkerülő vezetékbe épített V-7 jelű szelep nyitott, és a V-5, V-6 szelepek zárt állása mellett lehetséges.

A folyadék halmazállapotú alapanyag a köpennyel ellátott, és állandó hőmérsékleten tartott 4-es jelű tároló bürettából a V-8 elzáró szelepen keresztül jut a szintén termosztált 5-ös jelű adagoló bürettába. A folyadék ezután a V-9 elzáró szelepen keresztül a P-1 jelű dugattyús szivattyú szívóoldalához kerül, majd a szivattyú a V-10 elzáró szelepen és a V-11 visszacsapó szelepen keresztül a keveredési ponthoz juttatja. Az elegy először a 6-os jelű előmelegítőbe, majd a 7-essel jelzett reaktorba lép, ahol a kémiai reakciók lejátsszódnak. A hőmérsékletek beállítása a TIC-1-3 hőmérsékletmérő/szabályozó egységekkel történik.

A reaktorból kilépő termékelegy a 8-as jelű hűtőn keresztül a 9-es szeparátorba lép, ahol a könnyű termékek kondenzálódnak, és szétválik a cseppfolyós termék a hidrogéngáztól illetve a könnyű krakktermékektől.

A cseppfolyós termék ezután a 10-es jelű hőcserélőn, majd a V-18 elzáró- és V-19 szabályozó szelepen keresztül elvételre kerül.

Az elválasztott gáz először a PIR-1 nyomásmérő/regisztrálóval ellátott 11-es jelű szűrőn, majd a V-13 szabályozó szelepen át a Brooks típusú PIC-1 jelű nyomásmérő/szabályozó műszeren halad keresztül. A szabályozó kiiktatása a megkerülő vezetékbe épített V-15 jelű szelep nyitásával lehetséges a V-13 és V-14 szabályozó szelepek zárt állása mellett. A gáz a V-16 elzáró szelepen átvezetve a V-17 szabályozó szelepen keresztül expandáltható. Innen kilépve az FI-1 szárzágázóra segítségével mérhető a lefúvatott gáz mennyisége.



7. táblázat Kísérleti berendezés vázlatához tartozó jelmagyarázat

Jelölés	Magyarázat	Jelölés	Magyarázat
V-1, V-3, V-7, V-8, V-9, V-10, V-15, V-16, V-18	elzáró szelepek	5	adagolóbüretta
V-2, V-4, V-5, V-6, V-13, V-14, V-17, V-19	szabályozó szelepek	P-1	szivattyú
PI1, PI2, PI3, PI4	manométerek	6	előmelegítő
1	oxigéneltávolító	7	reaktor
2	gázszárító	8, 10	hőcserélők
3, 11	gázszűrők	9	szeparátor
FIC-1	gázáramlás mérő/ szabályozó	PIR-1	nyomásregisztráló
V-11, V-12	visszacsapó szelepek	FI-1	száraz gázóra
4	tároló büretta	PIC-1	nyomásmérő/szabályozó

5.4. Katalizátor és kísérleti paraméterek

A kísérletek során egy ipari, de az adott célra még nem vizsgált, szulfidált állapotú NiMo/Al₂O₃ katalizátort alkalmaztunk.

A kísérletsorozat műveleti paraméterkombinációit a Tanszék korábbi kísérleti eredményei alapján választottuk meg. Az összes alapanyag esetében ugyanazokat paraméter kombinációkat alkalmaztuk:

- T = 320-380 °C (20°C-onként emelve)
- P = 60-80 bar
- Folyadékterhelés (LHSV): 1,0 h⁻¹
- H₂/CH = 600 Nm³/m³

6. Vizsgálati módszerek

Ahhoz, hogy a különböző paraméter kombinációk közül meghatározzuk a legkedvezőbbet, megmértük az előállított termékek egyes (szabvány által is előírt) tulajdonságait. Ilyen a sűrűség, kinematikai viszkozitás, hidegszűrhetőségi határhőmérséklet, kéntartalom, desztillációs jellemzők, aromástartalom. Ezen kívül gázkromatográfiás vizsgálatok alapján minőségi és mennyiségi elemzést is végeztünk.

6.1. Sűrűség meghatározása

A sűrűségeket a MSZ EN ISO 12185:1998 szabványnak megfelelően határoztuk meg. A méréseket egy Kem DA 640 típusú oszcillátor cellás sűrűségmérő készülékkel végeztük el.

A berendezés működési elve az, hogy ha a mérőcellába behelyezzük a mintát (ez által megváltozik a tömege), így az oszcillátor alaphérfkvenciája megváltozik. Állandó hőmérsékleten a hérfkvenciaváltozás arányos a minta tömegével, illetve a sűrűségével.

6.2. Kinematikai viszkozitás meghatározása 40 °C-on

A kinematikai viszkozításokat a MSZ EN ISO 3104:1996 szabványnak megfelelően mértük meg. Ehhez egy Cannon miniAV típusú automata viszkozimétert használtunk, ami a 40 °C-ra volt kalibrálva.

A mérés lényege az, hogy gravitációs áramlással lefolyik a kapillárison az adott térfogatú minta, és ennek az idejét méri a gép. Az átfolyás idejéből és a kapillárisállandóból meghatározható a kinematikai viszkozitás.

6.3. Hidegszűrhetőségi határhőmérséklet meghatározása

A hidegszűrhetőségi határhőmérsékletek meghatározásához az MSZ EN 116:1999 szabványnak megfelelően mértünk.

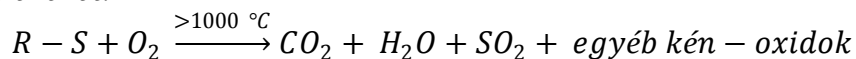
A méréshez használt Tanaka AFP-102 automata CFPP mérő működési elve a következő: a készülék a mintát szabványnak megfelelő sebességgel hűti és 1 percenként egy 200 mm magas vízoszlopnak megfelelő állandó vákuummal szívja fel egy pipettába egy fém szűrőhálón keresztül, majd a vákuumot megszüntetve visszaengedi a vizsgálóedénybe. A pipetta alján és a tetején van egy-egy pont, ahol a gép érzékeli a minta jelenlétét. A minta mikor eléri az alsó pontot, akkor a gép elkezd mérni az időt, hogy mennyi idő alatt telik meg (felső pont) a pipetta. A vizsgálatokat addig ismétli a gép, amíg a felszívás ideje meg nem haladja a 60 másodpercet (a kiváló paraffin kristályok eltömítik a szűrőt).

6.4. Kéntartalom meghatározása

A kéntartalom megméréséhez egy Multi EA3100 (Analytik Jena) kén- és nitrogénmérő készüléket alkalmaztunk, amely megfelel a MSZ EN ISO 20846:2004 szabványnak.

Munkánk során a nitrogéntartalmat nem vizsgáltuk, csak a kéntartalom meghatározására tértünk ki.

A készülék 401 folyadékmintát éget el 1050 °C -on argon és oxigéngáz elegyében. Az égés során a minta teljes kéntartalma kén-dioxiddá és egyéb kén-oxidokká alakul át:



A kéntartalmat egy UV detektor érzékeli az elégetés után.

6.5. Desztillációs jellemzők meghatározása

A desztillációs jellemzőket a MSZ EN ISO 3405:2000 szabványnak megfelelően határoztuk meg. Az adatok felvételéhez egy Tanaka AD-6 típusú automata készüléket használtunk.

A gép a szabványnak megfelelő fűtési sebességgel desztillálta le a 100 cm³-es mintákat. Desztilláció közben rendszeresen mérte az átdestillált térfogatmennyiségeket és a hozzá tartozó hőmérsékleteket.

6.6. Gázkromatográfiás elemzések

A kísérletek során előállított szerves cseppfolyós termékek összetételének a meghatározását egy Shimadzu 2010 GC típusú gázkromatográfval végeztük el.

A vizsgálati módszer elve az, hogy a mozgófázisba bevitt minta különböző komponensei különböző mértékben kötődnek meg az állófázison. Így az egyes komponensek szétválnak, eltérő lesz az az idő (retenciós idő), míg végighaladnak a kolonnán és a detektorba jutnak. A referenciaanyagok és a számítógép által kirajzolt kromatogram segítségével a minta összetétele meghatározható.

6.7. Aromástartalom meghatározása

A minták aromás anyag tartalmának a meghatározását a MSZ EN 12916:2006 szabványnak megfelelően végeztük el. Ehhez egy Shimadzu LC20AD nagy hatékonyságú folyadékkromatográfot használtunk.

A vizsgálathoz eluensként n-heptánt alkalmaztunk (1 ml/perc), amelyhez 1 µl mintát adtunk. A készülékben használt oszlopon a különböző gyűrűszámú aromás szénhidrogének jól elkülöníthetően szétválnak, ez által könnyen detektálhatóak.

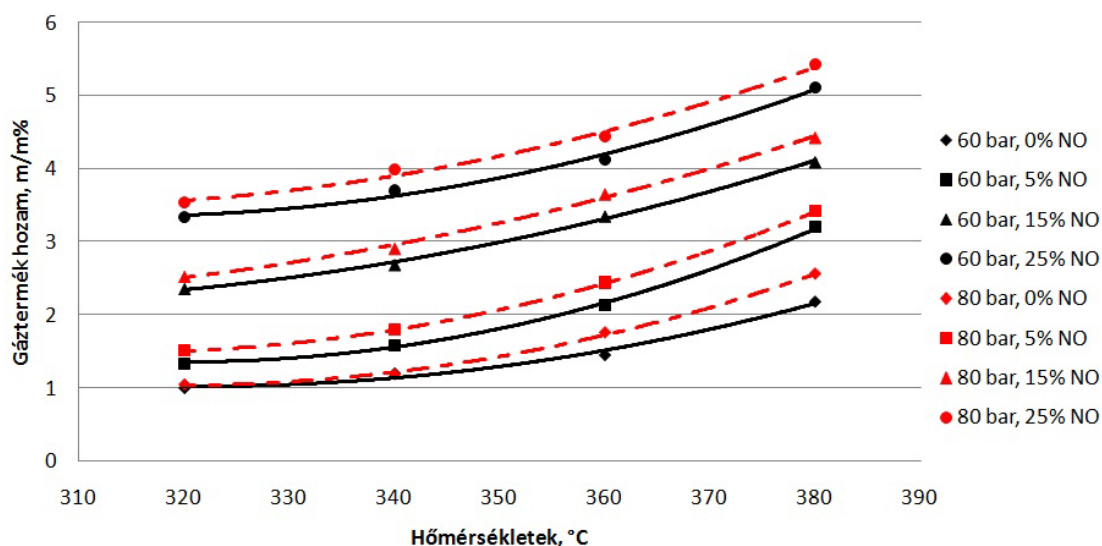
7. A kísérleti eredmények és azok értékelése

A kísérletek elvégzése után az alkalmazott műveleti paraméterek és a növényolaj különböző mértékű bekeverésének a hatását vizsgáltuk a termék hozamára és fizikai, kémiai-, és alkalmazás technikai tulajdonságaira.

7.1. A termékhozamok vizsgálata

A kísérletek során kapott termékelegyet három részre lehet bontani: gáz fázisra, vizes fázisra és szerves fázisra. A nagylaboratóriumi berendezés szeparátor egységében a gázok leválasztásra kerültek a folyadék fázistól. A szerves fázis tartalmazza a célterméket, a biogázolaj-tartalmú gázolajat, a vizes fázis pedig a hidrogénező oxigéneltávolítás során keletkezett vizet.

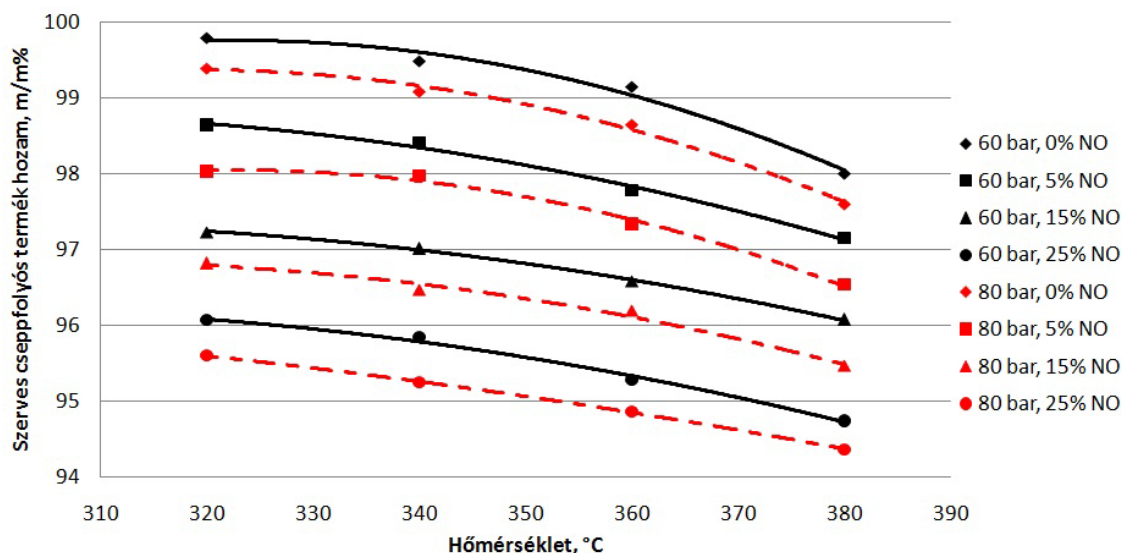
A gázfázis az oxigéneltávolítás során keletkező szén-oxidokat, a triglicerid molekulából keletkező propánt, a heteroatom eltávolítás során keletkező kén-hidrogént és ammóniát, illetve a krakkoló reakciókban melléktermékként (értékes kísérőtermékként) keletkező egyéb könnyű szénhidrogéneket tartalmaz. A hőmérséklet növelésével nőtt a gáztermék hozama (22. ábra), ami egyrészt alacsonyabb hőmérsékleten a növényolaj átalakulás növekedésének, másrészt magasabb hőmérsékleten (a növényolaj átalakulása után) a krakk reakciók egyre fokozottabb előtérbe kerülésének a jele. A 22. ábra alapján megállapítottuk, hogy a nyomás növelésének hatására, a gázhozam megnőtt az egyre erőteljesebben lejátszódó krakk reakcióknak köszönhetően. A növényolaj tartalom növelésével is nő a gázhozam. Ennek oka, hogy minél több trigliceridet tartalmaz az alapanyag, abból annál több szén-oxid és propán keletkezik. A gázhozam a paraméter kombinációktól függően 1 és 5,4% között változott.



22. ábra
Gáztermék hozamok változása a hőmérséklet, nyomás és növényolaj tartalom függvényében
(LHSV: $1,0 \text{ h}^{-1}$, H_2/CH : $600 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$)

Ahogy azt a 22. ábra és a 23. ábra szemlélteti, ahogy a gázhozam nő, úgy csökken a szerves cseppfolyós termékhozam. Tehát a szerves termékhozam a vizsgált hőmérséklettartományban a hőmérséklet növelésének hatására csökken, amelyet az

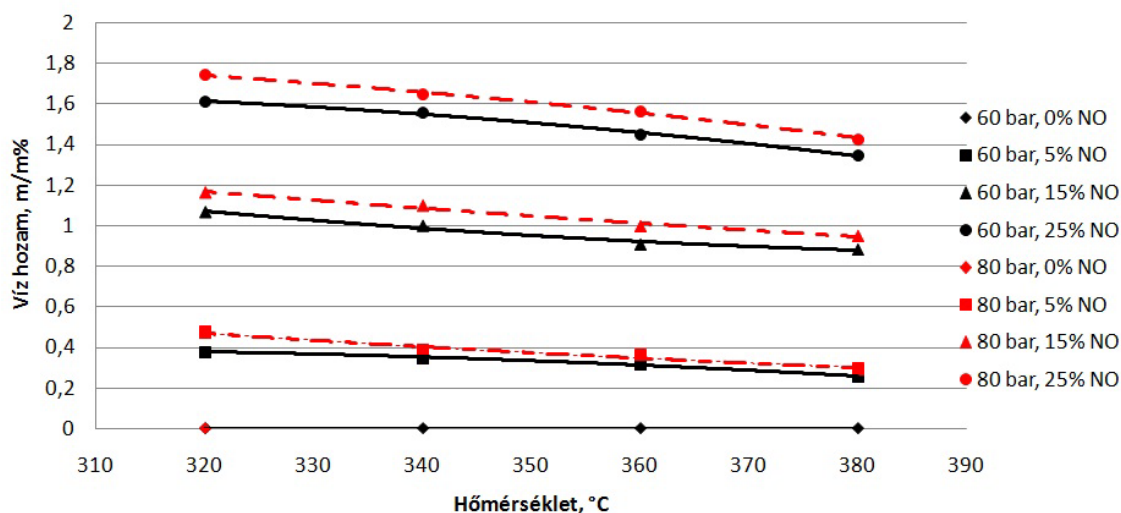
aromáshidrogénező reakciók mellett egyre nagyobb mértékben lejátszódó hidrokrakkoló reakciók okoznak. A reakciók során az aromás szénhidrogének először nafténekké hidrogéneződnek, majd esetleg gyűrűnyitással paraffinokká alakulnak. Továbbá a nyomás növelésének hatására is csökken a szerves folyadéktermékek hozama, mert ez kedvez a hidrokrakkoló reakcióknak. A mérési eredmények alapján megállapítottuk, hogy a szerves cseppfolyós termékek hozama (alapanyagra vonatkoztatott, tömegben mért) minden esetben 94% felett volt.



23. ábra

Szerves cseppfolyós hozam változása a hőmérséklet, nyomás és a növényolaj tartalom függvényében
(LHSV: $1,0 \text{ h}^{-1}$, H_2/CH : $600 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$)

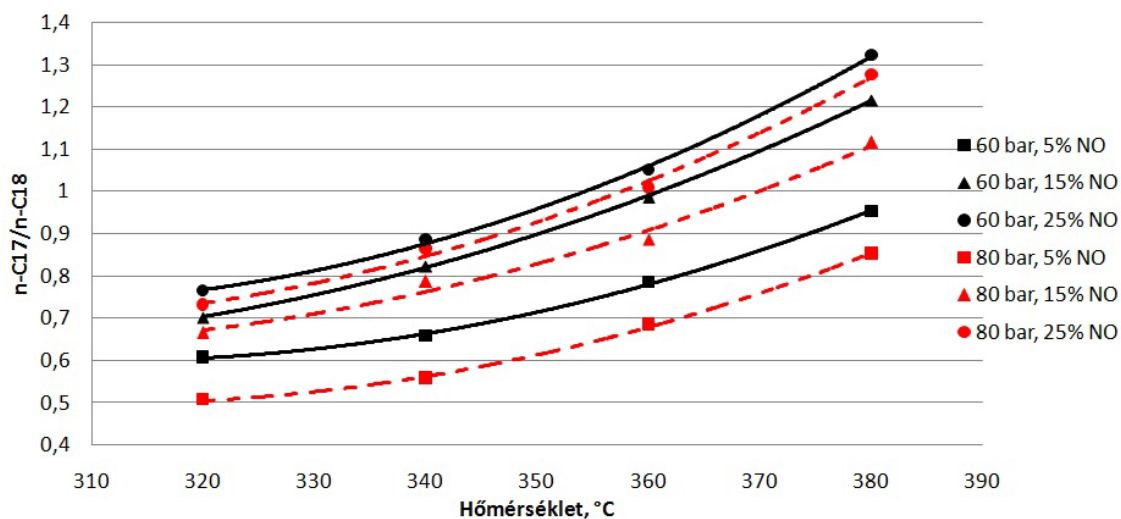
A víz a hidrogénező oxigéneltávolítás és dekarbonilező reakciókban keletkezik a növényolajok trigliceridjeiből. A vizes fázis hozama 0,3 és 1,7% között változott. A műveleti paraméterek változtatása nem gyakorol szignifikáns hatást a vizes fázis hozamára, csak minimálisan csökkenti a hőmérséklet növelése (24. ábra). Ez azzal magyarázható, hogy a dekarbonilezési és dekarboxilezési reakciók előtérbe kerülnek, ezzel csökkentve a HDO reakció részarányát.



24. ábra

Vízhozam változása a hőmérséklet, nyomás és a növényolaj tartalom függvényében
(LHSV: $1,0 \text{ h}^{-1}$, H_2/CH : $600 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$)

Ezt a hatást szemlélteti a 25. ábra, a $n\text{-C}_{17}/n\text{-C}_{18}$ molarány változását a hőmérséklet függvényében (a HDO reakció során C_{18} -, a másik két reakció során pedig C_{17} -paraffinok keletkeznek). A növényolaj tartalom növelésével a $n\text{-C}_{17}/n\text{-C}_{18}$ arány nőtt, mivel a H_2/CH arány továbbra is változatlan volt, így kisebb volt a hidrogén felesleg a triglicerideket átalakító reakciók számára.

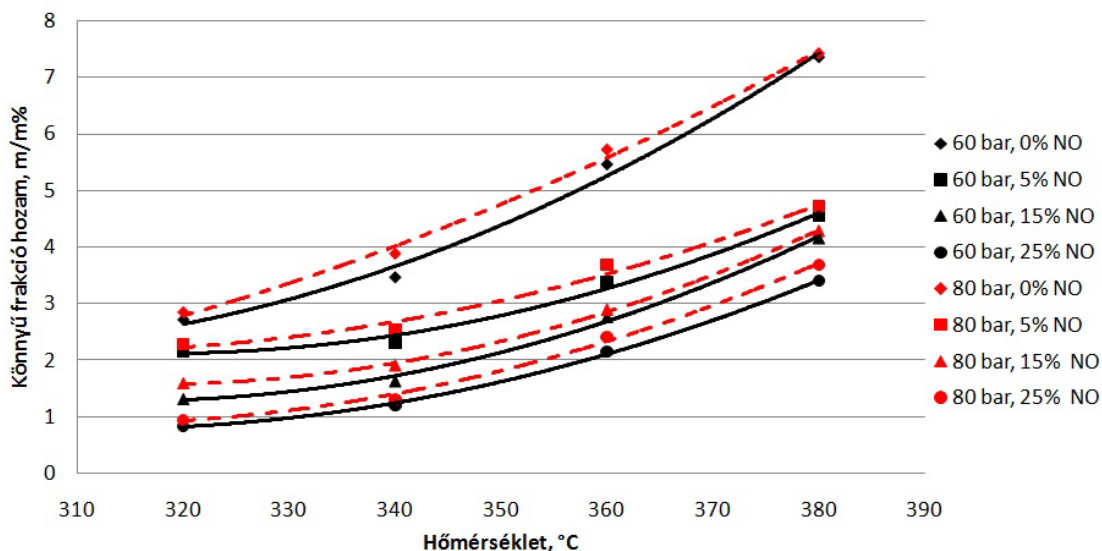


25. ábra

$n\text{-C}_{17}/n\text{-C}_{18}$ (Dekarbonilezés, Dekarboxilezés/HDO) arány változása a hőmérséklet, nyomás és a növényolaj tartalom függvényében
(LHSV: $1,0 \text{ h}^{-1}$, H_2/CH : $600 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$)

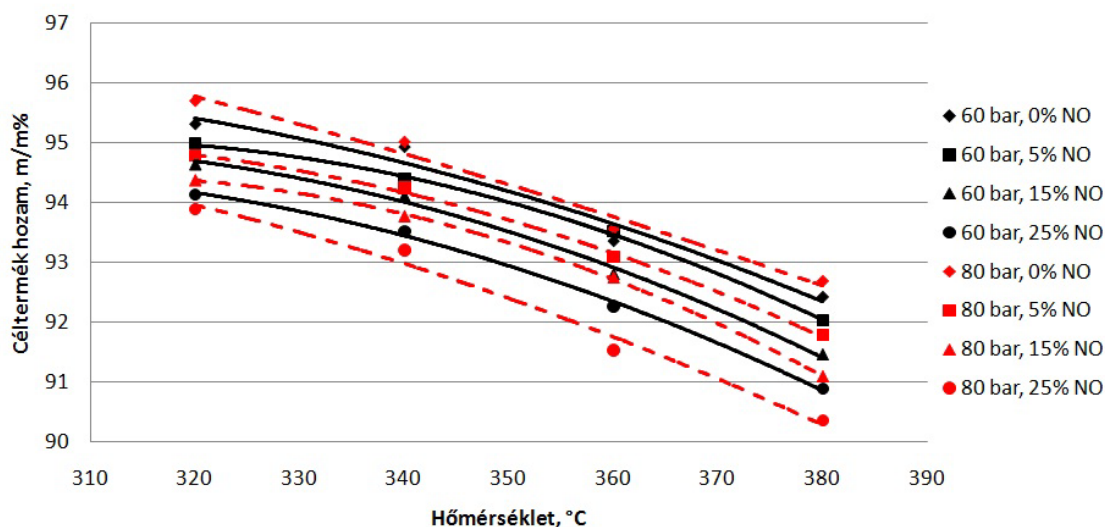
A szerves cseppfolyós termék összetételét gázkromatográfiás módszerrel vizsgáltuk. A termékelegyet három fő részre osztottuk, könnyű frakcióra (180 °C-ig forró, $\text{C}_5\text{-C}_{10}$), a gázolaj forrásponttartományba (180°C-360°C) eső célfrakcióra és az ennél nehezebb részre, a maradék frakcióra (360°C+).

A könnyű frakció hozama a 0,4 és 7,4% között változott a kísérletek során (26. ábra). A hőmérséklet és a nyomás növelésével nőtt a könnyű rész hozama, amely azzal magyarázható, hogy egyre nagyobb mértékben játszódnak le a hidrokrakkoló reakciók. A növényolaj tartalom növelésével, viszont csökkent a hozam, mert a gázolaj részaránya kisebb volt. A kisebb molekulatömegű komponensek jelentős része a gázolajból származik, illetve a hidrokrakkoló reakciók során ebből a részből több könnyebb komponens képződik, mint a növényolaj részből, mert a növényolajból főképp C₁₇-C₁₈ rész keletkezik.



26. ábra
Könnyű frakció hozam változása a hőmérséklet, nyomás és a növényolaj tartalom függvényében
(LHSV: 1,0 h⁻¹, H₂/CH: 600 Nm³/m³)

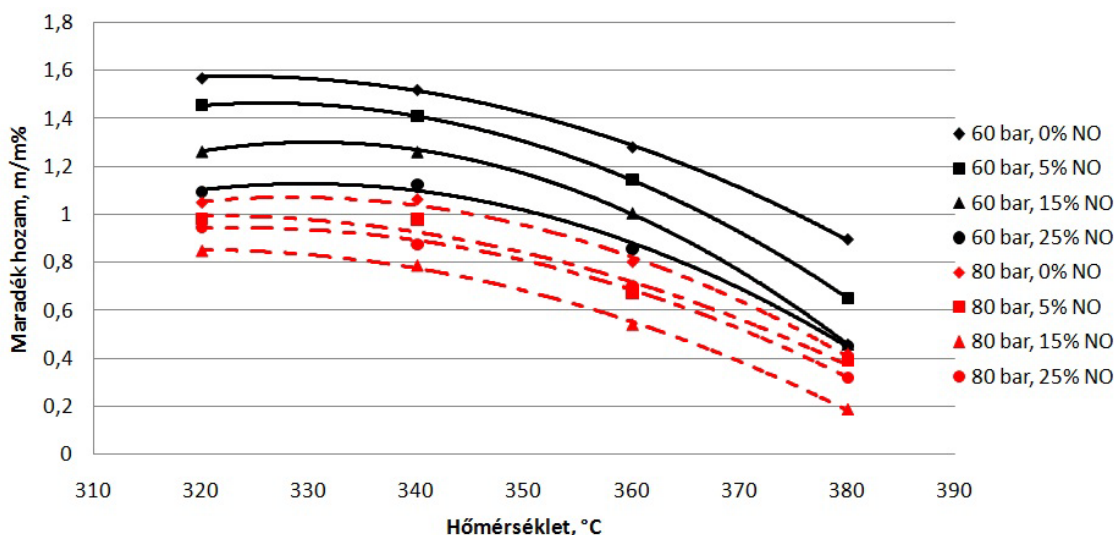
A céltermék, azaz a gázolaj forrásponttartományba eső termék frakció hozama 90,4 és 95,7% között változott (27. ábra). A növényolaj tartalom növelésével csökkent a szerves cseppfolyós termék hozama, mert egyre több könnyű kísérő termék (CO, CO₂, H₂O stb.) keletkezett, így a céltermék hozam is csökkent (27. ábra).



27. ábra

Céltermék hozam változása a hőmérséklet, nyomás és a növényolaj tartalom függvényében (LHSV: $1,0 \text{ h}^{-1}$, H_2/CH : $600 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$)

A hőmérséklet és nyomás növelésével is csökkent a céltermék hozam. Ezeknek a paramétereknek a növelése javította a konverziót, azonban a hidrokrakkoló reakcióknak is kedvez, így a növelve a könnyű komponensek hozamát. A maradék frakció hozama is csökkent ezáltal, amely nagyon kis mennyiségű volt, 0,2 és 1,5% között változott (28. ábra).



28. ábra

Maradék hozam változása a hőmérséklet, nyomás és a növényolaj tartalom függvényében (LHSV: $1,0 \text{ h}^{-1}$, H_2/CH : $600 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$)

A növényolaj mennyiségének növelésével várható volt a maradék hozamnak is növekedése a növényolajból át nem alakult trigliceridek miatt, de ez pont fordítva alakult. Ez azzal magyarázható, hogy a felhasznált gázolaj nehéz gázolaj volt, így csökkent az aránya a növényolaj bekeverésével. Továbbá a katalizátor hidrogénező aktivitása nagy volt, azonban kevésbé katalizálta a krakk reakciókat, így a trigliceridek

szinte teljesen átalakultak, de a nehezebb komponensek viszont nem krakkolódtak el kisebb szénhidrogénekre.

7.2. Szerves cseppfolyós fázis tulajdonságainak értékelése

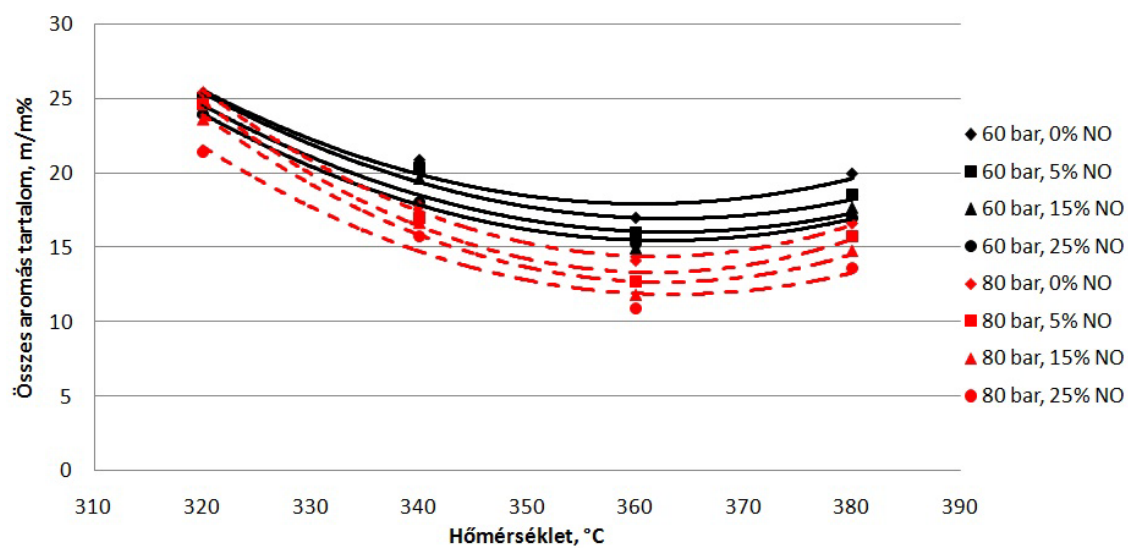
A tulajdonságok meghatározásához az MSZ EN 590:2009+A1:2010 termékszabvány által meghatározott vizsgálati módszereket alkalmaztuk.

7.2.1. A termékek aromás tartalmának vizsgálata és értékelése

A gázolajpárlatok aromástartalmának csökkentése több szempontból is fontos. A dízelgázolaj keverőkomponensként történő felhasználás során a csökkenő aromástartalommal nő a gázolaj cetánszáma, amely jobb égési jellemzőket eredményez. Ezzel együtt csökken a gépjármű emisszió is, és jobb lesz a hidegindíthatóság. A két- és többgyűrűs aromástartalom csökkentése a koromrézecskek és a többgyűrűs aromások képződésének csökkenésével, míg az összes aromástartalomé a nitrogén-oxidok emissziójának csökkenésével jár, mert az aromások égésének lánghőmérséklete nagy. Az előzőeken kívül a katalizátor aromáshidrogénező aktivitása a kéntelenítés szempontjából is nagy jelentőségű. Ennek oka az, hogy a jelenlegi dízelgázolajokkal szemben támasztott minőségi követelmények szerint a legfeljebb megengedett kéntartalom 10 mg/kg. Ennek következtében szükség van a nehezen kénteleníthető heterociklikus vegyületek (pl. dibenzo-tiofének, alkil-dibenzo-tiofének, dialkil-dibenzotiofének) kéntelenítésére is, amely részben az egyik aromásgyűrű telítésén keresztül játszódik le.

A két- és többgyűrűs aromástartalom a legenyhébb paraméterkombinációnál ($T=320^{\circ}\text{C}$, $P=60$ bar, $LHSV=1,0\text{ h}^{-1}$) előállított termék esetén 2,5% volt; ennél szigorúbb körülményeknél pedig még ennél is kisebb volt, így mindegyik termék kielégíti a szabványban előírt maximum 8%-os értéket. Tehát a két- és többgyűrűs aromás vegyületek jelentős mértékű csökkenése már viszonylag enyhe műveleti körülményeknél bekövetkezett, amely a katalizátor nagy hidrogénező aktivitását mutatja. Továbbiakban az összes aromástartalom változását mutatjuk be a műveleti paraméterek függvényében az alacsony többgyűrűs aromás tartalom miatt.

Az összes aromástartalom 10,9 és 25,5% között változott (29. ábra). A növényolaj tartalom növelésével csökkent az aromástartalom, mivel aromásmentes a napraforgóolaj. A nyomás növelésével szignifikánsan csökkent az aromástartalom. A hőmérséklet változtatásával az aromástartalom minimumgörbe szerint változik. A hőmérséklet növelésével csökken az aromástartalom, 360°C -on minimuma volt az aromástartalomnak, de a hőmérséklet további növelésével termodinamikai gátlás miatt csökken a katalizátor aromástelítő hatékonysága, mivel a nagy hőmérséklet nem kedvez az exoterm reakciónak.

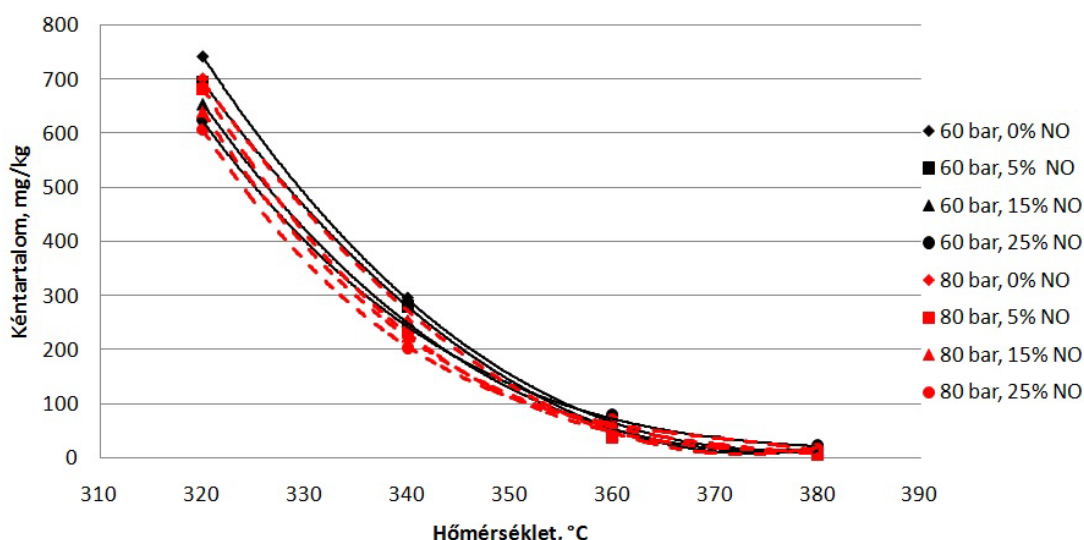


29. ábra
 Összes aromás tartalom változása a hőmérséklet, nyomás és a növényolaj tartalom függvényében
 (LHSV: $1,0 \text{ h}^{-1}$, H_2/CH : $600 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$)

7.2.2. A kéntartalom változásának értékelése

A vizsgálataink során csak a kéntartalom változását követtük nyomon, a nitrogénét nem, de fontos megemlíteni, hogy a hidrogénezés során a nitrogén tartalom is jelentősen csökken. Jelenleg a dízelgázolajokban a kéntartalom nem lehet magasabb, mint 10 mg/kg. A heteroatomok eltávolítása kedvezően hat a termékek tulajdonságaira. Ezek közül az egyik legfontosabb, hogy nő a termékek tárolási stabilitása, mert eltávolítjuk azokat a heterociklusos vegyületeket (elsősorban nitrogénvegyületek), amelyek szilárd kiválások létrejöttéhez és a termék színének romlásához vezetnek. Ezen vegyületek eltávolításával csökken a korrózió veszélye, nő a motor élettartama és elkerülhető az utóátalakító-katalizátor mérgezése is. Ezen kívül környezetvédelmi és humánbiológia szempontokból is fontos a heteroatomok eltávolítása, mert így csökkenteni lehet a motorban az égés során keletkező káros anyagok (kén-dioxid, nitrogén-oxidok, stb.) mennyiségét, illetve a rákkeltő heterociklusos nitrogénvegyületek okozta egészségügyi kockázatot.

A hőmérséklet növelésével a kéntartalom jelentősen csökken (30. ábra), 380 °C-on 80 bar nyomáson már sikerült 10 mg/kg alatti kéntartalmú terméket előállítani. A nyomás növelése szintén javította a kéntelenítés hatásfokát. Az elegyek növényolaj tartalmának a növelése kezdetben



30. ábra

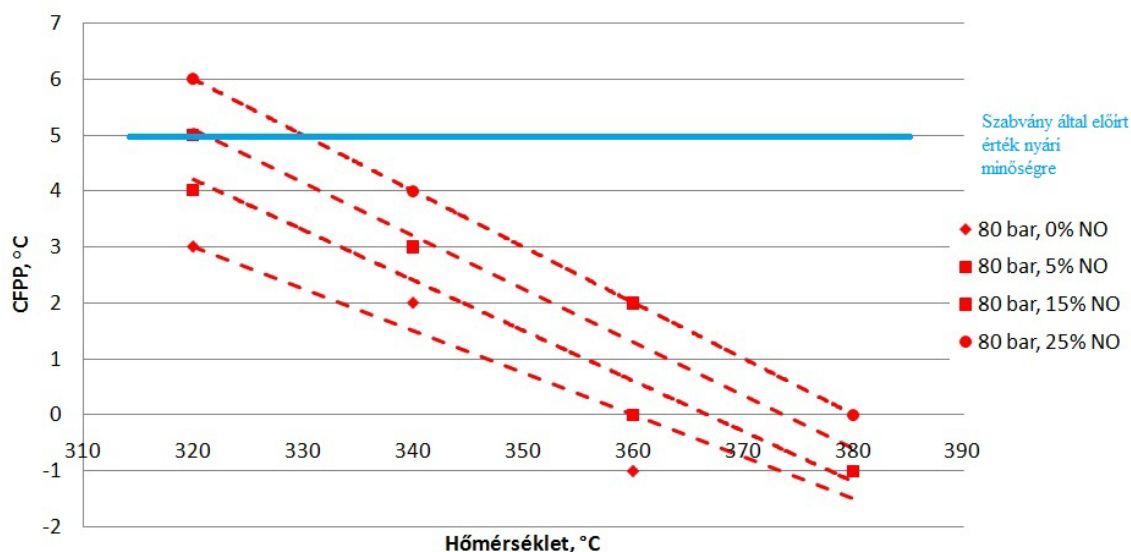
Kéntartalom változása a hőmérséklet, nyomás és növényolaj tartalom függvényében
(LHSV: 1,0 h⁻¹, H₂/CH: 600 Nm³/m³)

csökkentette a kéntartalmat a hígító hatásnak köszönhetően, azonban 15% növényolaj tartalom felett már gátolta a kéntelenítést. Ez azzal magyarázható, hogy a növényolajjal nagy mennyiségű oxigén atomot viszünk be, és az oxigéneltávolító reakció kinetikailag kedvezettebb, mint a HDS reakció. Így a rendszerben egy kompetitív folyamat alakul ki a kén- és oxigéneltávolító reakciók között a katalizátor aktív helyeiért, továbbá az állandó H₂/CH arány miatt kevesebb hidrogén jut egy heteroatomra.

A jelenleg szabványban előírt maximális 10 mg/kg-os határértéket sikerült teljesíteni 80 bar nyomás, LHSV: 1,0 h⁻¹ és 0-15%-os növényolaj tartalom mellett.

7.2.3. A termékek hidegszűrhetőségi határhőmérsékletének értékelése

A nyomás gyakorlatilag nem befolyásolta a CFPP értékeket, ezért csak a 80 bar nyomáson előállított termékek esetén mutatjuk be a CFPP értékek alakulását (31. ábra).

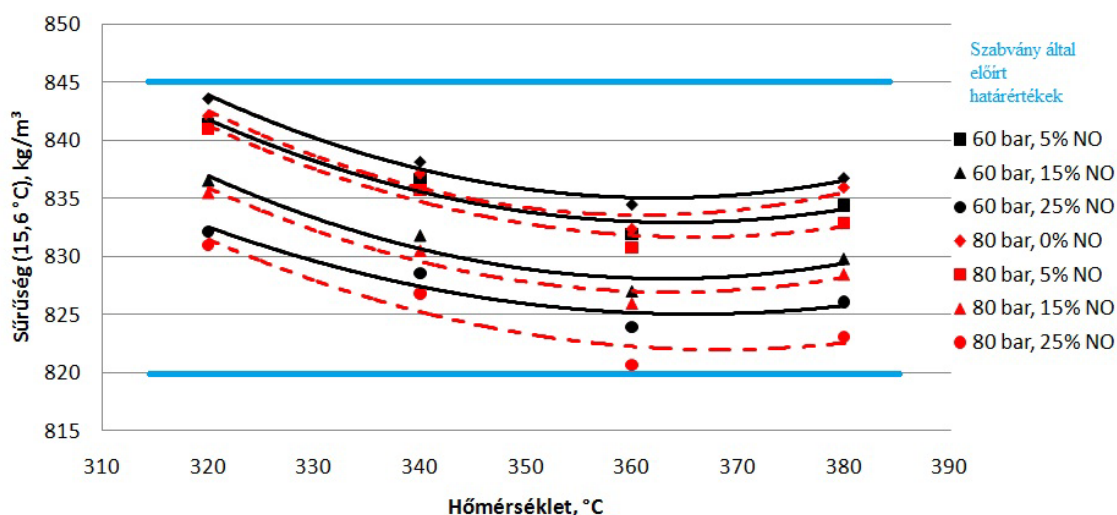


31. ábra
CFPP változása a hőmérséklet és növényolaj tartalom függvényében
(P: 80 bar, LHSV: 1,0 h⁻¹, H₂/CH: 600 Nm³/m³)

A hőmérséklet növelésével javultak a termékek CFPP értékei, azonban a növényolaj tartalom növelésével romlottak, mert a magasabb dermedéspontú n-paraffinok mennyisége növekedett, amely a trigliceridekből keletkezik. A dízelgázolajok (MSZ EN 590:2009+A1:2010) mérsékelt égővre vonatkozó nyári minőségi előírásait sikerült teljesíteni, csak 320 °C és 25% növényolaj tartalom mellett nem. Ahhoz, hogy a téli minőségi előírások teljesíthetők legyenek, egy katalitikus izomerizáló lépést javaslunk.

7.2.4. A termékek sűrűségének az értékelése

A termékek sűrűsége minden esetben kisebb volt az adott alapanyagéhoz képest, mivel az átalakítás során kisebb szénhidrogének keletkeztek és hidrogén épült be a szerkezetükbe.



32. ábra

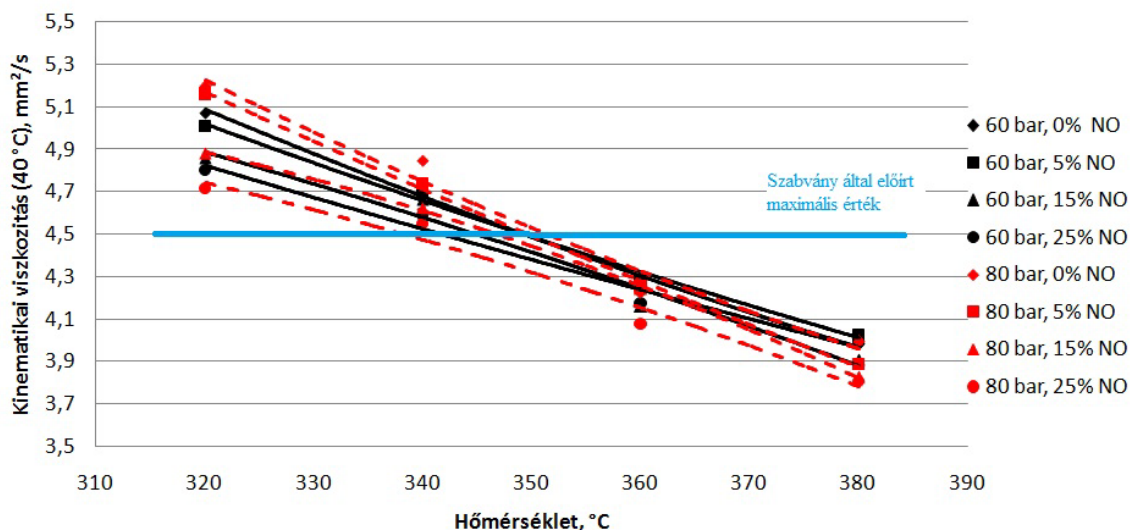
Sűrűség változása a hőmérséklet, nyomás és a növényolaj tartalom függvényében
(LHSV: $1,0 \text{ h}^{-1}$, H_2/CH : $600 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$)

A termékek sűrűsége a hőmérséklet függvényében egy minimum görbét ír le (32. ábra), ami részben az aromás tartalmukkal függhet össze. Az aromás szénhidrogének sűrűsége nagyobb, mint a többi csoporté (adott szénatomszám esetén), és az aromás tartalom minimum görbe szerint változik a hőmérséklet függvényében (29. ábra). A nyomás növelésével csökkent a sűrűség, ami a hatékonyabb hidrogénezésnek tudható be. Továbbá a növényolaj mennyiségének a növelése is csökkentette a sűrűséget, mivel a belőlük keletkező szénhidrogének sűrűsége kisebb.

A keletkezett termékek sűrűsége minden esetben 820 és 845 kg/m^3 közé esett, amellyel kielégíti a szabványban előírt értékeket.

7.2.5. A termékek kinematikai viszkozitásának (40°C) értékelése

A termékek kinematikai viszkozitása minden esetben csökkent az alapanyagéhoz képest (33. ábra). A hőmérséklet és nyomás növelésével csökkent a viszkozitás, amely annak köszönhető, hogy a speciális hidrokrakkoló reakciók során a növényolaj trigliceridjeiből kisebb molekulák keletkeztek, amelyeknek kisebb a viszkozitásuk.



33. ábra
Kinematikai viszkozitás változása a hőmérséklet, nyomás és növényolaj tartalom függvényében
(LHSV: $1,0 \text{ h}^{-1}$, H_2/CH : $600 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$)

A termékek viszkozitás értékei nem minden esetben tudták kielégíteni a szabvány előírásait, azonban minden 360-380 °C-on előállított termék megfelel a szabvány által előírt határértékeknek ($2,0\text{-}4,5 \text{ mm}^2/\text{s}$).

Összefoglalás

Dolgozatunkban irodalmi összefoglalót készítettünk a motorhajtóanyagok csoportosításáról, a bio-motorhajtóanyagok osztályzásáról, szükségességéről, az Európai Unió bio-hajtóanyagokra vonatkozó törekvéseiről, a Diesel-motorok működtetésére alkalmas bio-üzemanyagokról és azok kémiájáról. Ezen kívül áttekintettük a különböző biogázolajok előállítására irányuló kutatásokat és a már működő technológiákat. Bemutattuk az általunk végzett kísérletek célját, körülményeit, kiértékeljük a kapott eredményeket a végtermékek fizikai-, kémiai- és alkalmazástechnikai tulajdonságai alapján.

A kísérleti eredmények értékelése során megállapítottuk, hogy a legkedvezőbb tulajdonságú biogázolaj - tartalmú termékeket T: 360-380 °C, P: 80 bar, LHSV: 1,0 h⁻¹ műveleti paraméterek, és 5 - 15%-os növényolaj tartalom mellett nyertük (hozam: 91-93,5%; többgyűrűs aromástartalom: <2,5%; kéntartalom: <10 mg/kg; CFPP: - 1 és 2 °C között). Ezen kedvező paraméterek mellett előállított termékek kielégítik a dízelgázolaj termékszabvány (MSZ EN 590:2009+A1:2010) mérsékelt égővre vonatkozó nyári minőségi előírásait. Ahhoz, hogy a téli minőségi előírásnak is eleget tegyünk, szükség van további minőségjavító eljárásokra (katalitikus izomerizálásra) és/vagy adalékanyagok hozzáadására.

Az eredmények alapján megállapíthatjuk, hogy a biokomponens tartalmú dízelgázolajok egy lépésben történő előállítása (co-processing) számos előnnyel rendelkezik. Ezek a következők [41]:

- az átalakításhoz elegendő egy katalitikus lépés;
- a növényolaj rész teljesen átalakul;
- a gázolaj rész minősége javul (heteroatom-eltávolítás, részleges aromás telítés);
- meglévő gázolaj kéntelenítő üzem átalakításával meg lehet valósítani az eljárást;
- a termékek cetánszáma növelhető, további izomerizálással javíthatóak a hidegfolyási tulajdonságok;
- ezzel a technológiával gyengébb minőségű (viszonylag kis cetánszámú, nagy aromás-, kén-, és nitrogéntartalmú), tehát olcsóbb gázolaj alapanyagokból is előállítható nagy cetánszámú (55-62; kiváló égési tulajdonságú), értékes Diesel-motorhajtóanyag.

Irodalomjegyzék

1. BP Statistical Review of World Energy, **2011.** június
2. Hancsók J.: „Korszerű motor és sugárhajtómű üzemanyagok III. Alternatív motorhajtóanyagok”, Veszprém Egyetemi Kiadó, Veszprém, **2004**, 69-70;283-300.
3. Hancsók, J., Krár, M., Magyar, Sz., Boda, L., Holló, A., Kalló, D.: „Investigation of the production of high cetane number biogasoil from pre-hydrogenated vegetable oils over Pt/HZSM-22/Al₂O₃”, Microporous and Mesoporous Materials, **2007**, 101(1-2), 148-152.
4. Hancsók J., Baladincz J., Magyar J.: „Mobilitás és környezet”, Pannon Egyetemi Kiadó és Könyvesbolt, Veszprém, **2008**, 85-97.
5. Krár M. – Kasza T. – Kovács S. – Kalló D. – Hancsók J.: „Bio gas oils with improved low temperature properties”, Fuel Processing Technology, 92, 886-892. (**2011**)
6. Hancsók J. – Krár M. – Holló A. – Thernesz A.: Magyar Kémikusok Lapja, 61(8), **2006**, 260-264.
7. AZ EURÓPAI KÖZÖSSÉGEK BIZOTTSÁGA: „A bioüzemanyagokra vonatkozó uniós stratégia”, COM(2006) 34 végleges, **2006.** február 8.
8. AZ EURÓPAI PARLAMENT ÉS A TANÁCS 2003/30/EK IRÁNYELVE: „A közlekedési ágazatban a bio-üzemanyagok, illetve más megújuló üzemanyagok használatának előmozdításáról”, **2003.** május 8.
9. AZ EURÓPAI KÖZÖSSÉGEK BIZOTTSÁGA: „Jelentés a bioüzemanyagok terén elért haladásról; Jelentés a bioüzemanyagoknak és más megújuló üzemanyagoknak az Európai Unió tagállamaiban történő használata terén elért haladásról”, COM(2006) 845 végleges, **2007.** január 10.
10. AZ EURÓPAI KÖZÖSSÉGEK BIZOTTSÁGA: „Megújulóenergia-útiterv; Megújuló energiák a XXI. században: egy fenntarthatóbb jövő építése”, COM(2006) 848 végleges, **2007.** január 10.
11. AZ EURÓPAI PARLAMENT ÉS A TANÁCS 2009/28/EK IRÁNYELVE: „A megújuló energiaforrásból előállított energia támogatásáról, valamint a 2001/77/EK és a 2003/30/EK irányelv módosításáról és azt követő hatályon kívül helyezéséről”, **2009.** április 23.
12. Sinha, S.; Agarwal, A. K.; Garg, S.: „Biodiesel development from rice bran oil: Transesterification process optimization and fuel characterization”, Energy Conversion and Management, 49, **2008**, 1248-1257.
13. T. Krawczyk: „Biodiesel – alternative fuel makes inroads but hurdle remains”, *INFORM*, 7, **1996**, 801–815.
14. Hancsók J. – Krár M. – Baladincz J. – Vuk T.: Magyar Kémikusok Lapja, 61(7), **2006**, 228-235.
15. Hancsók, J., Krár, M.: „A növényolaj alapú motorhajtóanyag-gyártás új útjai”, Olaj Szappan Kozmetika, **2006**, 55(1), 1-7.
16. Eder, B., Eder, F.: „A növényolaj mint hajtóanyag”, **2005**, CSER Kiadó, Budapest (ISBN: 963 7418 58 X)
17. Hancsók, J., Kovács, F., Krár, M.: „Növényolaj-zsírsav-metilészterek környezetbarát előállítása”, Olaj Szappan Kozmetika, **2004**, 53(5), 189-195.
18. Kiss Béla: „Olajnövények, növényolajgyártás”, Mezőgazda Kiadó, Budapest, **2006**, 103.
19. Richard D. O'Brien: „Fats and Oils – Formulating and Processing for Applications”, CRC Press, New York, **2009**, 28-30.

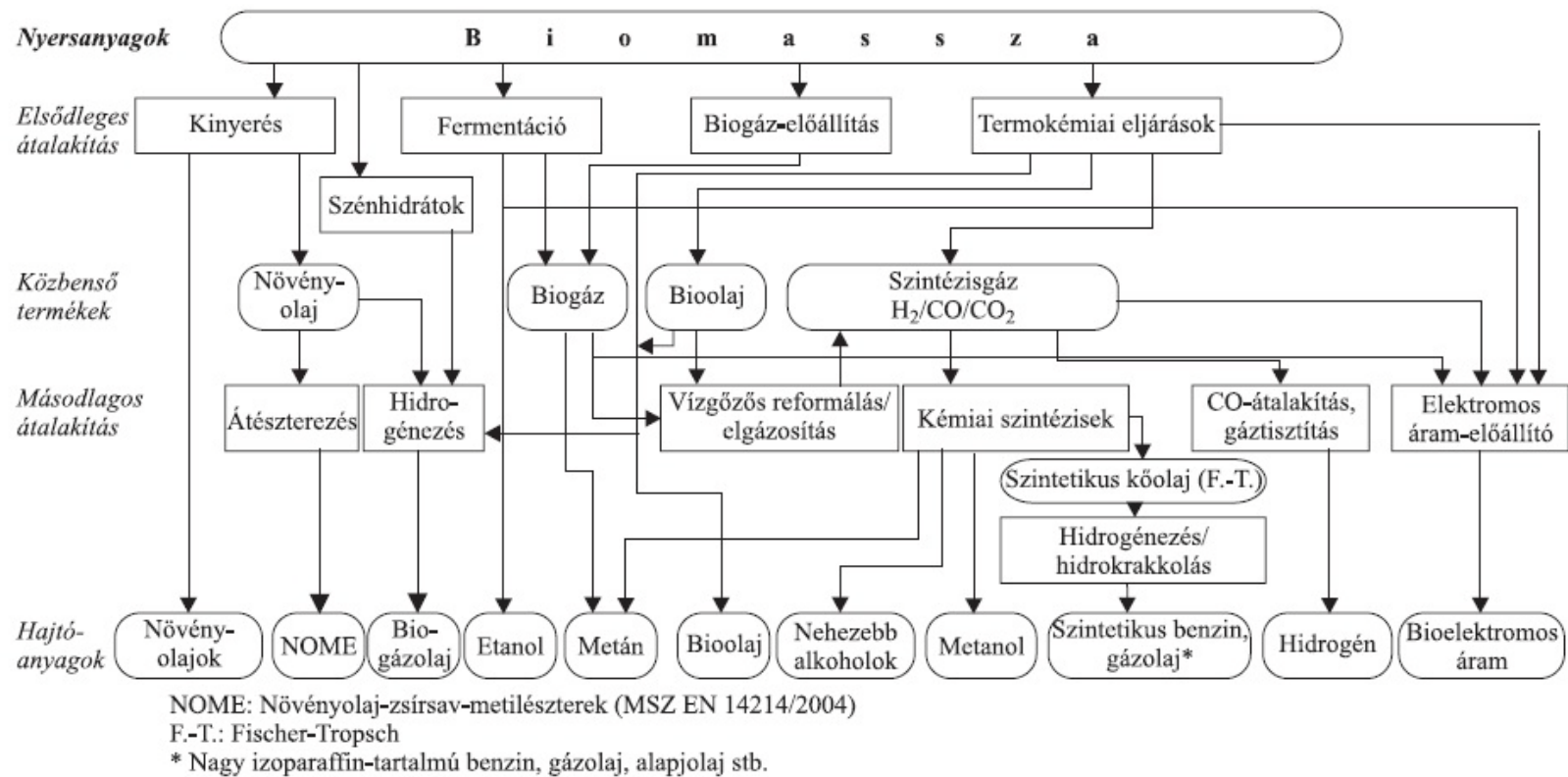
20. Soo-Young No: „Inedible vegetable oils and their derivatives for alternative diesel fuels in CI engines: A review”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15, **2011**, 131-149.
21. Demirbas, A.: „Progress and recent trends in biodiesel fuels”, *Energy Conversion and Management*, 50, **2009**, 14-34.
22. Maher, K. D.; Bressler, D. C.: „Pyrolysis of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals”, *Bioresource Technology*, **2007**, 98, 2351–2368.
23. Dupain, X.; Costa, D. J.; Schaverien, C. J.; Makkee, M.; Moulijn, J. A.: „Cracking of a rapeseed vegetable oil under realistic FCC conditions”, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2007**, 72, 44–61.
24. Nohair, B.; Especel, C.; Marécot, P.; Montassier, C.; Hoang, L. C.; Barbier, J.: „Selective hydrogenation of sunflower oil over supported precious metals”, *C. R. Chimie*, **2004**, 7, 113–118.
25. Jovanovic, D.; Radovic, R.; Mares, L.; Stankovic, M.; Markovic, B.: „Nickel hydrogenation catalyst for tallow hydrogenation and for the selective hydrogenation of sunflower seed oil and soybean oil”, *Catalysis Today*, **1998**, 43, 21-28.
26. Nohair, B.; Especel, C.; Lafaye, G.; Marcécot, P.; Barbier, J.: „Palladium supported catalysts for the selective hydrogenation of sunflower oil”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2005**, 229, 117–126.
27. Kubičková, I.; Snåre, M.; Eränen, K.; Mäki-Arvela, P.; Murzin, D. Y.: „Hydrocarbons for diesel fuel via decarboxylation of vegetable oils”, *Catalysis Today*, **2005**, 106, 197–200.
28. Huber, G. W.; O'Connor, P.; Corma, A.: „Processing biomass in conventional oil refineries: Production of high quality diesel by hydrotreating vegetable oils in heavy vacuum oil mixtures”, *Applied Catalysis A: General*, **2007**, 329, 120–129.
29. Bielansky, P.; Weinert, A.; Schönberger, C.; Reichold, A.: „Catalytic conversion of vegetable oils in a continuous FCC pilot plant”, *Fuel Processing Technology*, 92, **2011**, 2305-2311.
30. Hu, E.; Xu, Y.; Hu, X.; Pan, L.; Jiang, S.: „Corrosion behaviors of metals in biodiesel from rapeseed oil and methanol”, *Renewable Energy*, 37, **2012**, 371-378.
31. Kim, S.; Dale, B. E.: „Life cycle assessment of various cropping systems utilized for producing biofuels: Bioethanol and biodiesel”, *Biomass and Bioenergy*, **2005**, 29, 426–439.
32. Huber, G. W.; O'Connor, P.; Corma, A.: „Processing biomass in conventional oil refineries: Production of high quality diesel by hydrotreating vegetable oils in heavy vacuum oil mixtures”, *Applied Catalysis A: General* 329, **2007**, 120-129.
33. Nohair, B.; Especel, C.; Marécot, P.; Montassier, C.; Hoang, L. C.; Barbier, J.: „Selective hydrogenation of sunflower oil over supported precious metals”, *C. R. Chimie*, **2004**, 7, 113–118.
34. Jovanovic, D.; Radovic, R.; Mares, L.; Stankovic, M.; Markovic, B.: „Nickel hydrogenation catalyst for tallow hydrogenation and for the selective hydrogenation of sunflower seed oil and soybean oil”, *Catalysis Today*, **1998**, 43, 21-28.
35. Nohair, B.; Especel, C.; Lafaye, G.; Marcécot, P.; Barbier, J.: „Palladium supported catalysts for the selective hydrogenation of sunflower oil”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2005**, 229, 117–126.

36. Krár, M.; Hancsók, J.: „Növényolajok kémiai átalakításának vizsgálata”, „Alternatív motorhajtóanyag-komponensek előállítása és vizsgálata” tématerület, (VIKKK 17491-016-1/III), Veszprém, **2007.** június 1.
37. Krár, M., Hancsók, J.: „Növényolajok katalitikus hidrogénezése és izomerizálása n-/i-paraffinokká”, MTA Kémiai Tudományok Osztálya, Katalízis Munkabizottság Előadói Ülése, Veszprém, VEAB Székház, **2007.** október 18.
38. Krár, M., Hancsók, J.: „Növényolajok oxigéneltávolításának vizsgálata”, Műszaki Kémiai Napok'06, Veszprém, **2006.** április 25-27, Kiadvány, (ISBN 963 9495 86 7), 61.
39. Kubičková, I.; Snåre, M.; Eränen, K.; Mäki-Arvela, P.; Murzin, D. Y.: „Hydrocarbons for diesel fuel via decarboxylation of vegetable oils”, *Catalysis Today*, **2005**, 106, 197–200.
40. Krár, M., Hancsók, J., Kasza, T., Tóth, Cs.: „Növényolaj-tartalmú gázolajok heterogénkatalitikus átalakításának vizsgálata”, Műszaki Kémiai Napok'08, Veszprém, **2008.** április 22-24., Kiadvány (ISBN 978-963-9696-36-5), 37-42.
41. Tóth, Cs.; Baladincz, P.; Hancsók, J.: „Production of Biocomponent Containing Gas Oil with the Coprocessing of Vegetable Oil-Gas Oil Mixture”, Springer, 13 August **2011**
42. Krár, M.; Thernesz A.; Tóth, Cs.; Kasza T.; Hancsók, J.: „Investigation of catalytic conversion of vegetable oil/gas oil mixtures”, *Silica and Silicates in Modern Catalysis*, **2010**: 435-455 ISBN: 978-81-7895-455-4.
43. Templis, Ch.; Vonortas, A.; Sebos, I.; Papayannakos, N.: „Vegetable oil effect on gasoil HDS in their catalytic co-hydroprocessing”, *Applied Catalysis B:Environmental*, 104, **2011**, 324-329.
44. Krár, M.; Kasza, T.; Tóth, Cs.; Hancsók, J.: „Conversion of sunflower oil containing gas oil fractions to fuel blending components via catalytic hydrogenation”, 13th Nordic Symposium on Catalysis, 5-7 October, **2008**, Göteborg, Sweden
45. Kumar, R., Rana, B.S., Tiwari, R., Verma, D., Kumar, R., Joshi, R.K., Garg, M.O., Sinha, A.K.: „Hydroprocessing of jatropha oil and its mixtures with gas oil”, *Green Chem.* **2010**, 12, 2232-2239.
46. Tiwari, R., Rana, B.S., Kumar, R., Verma, D., Kumar, R., Joshi, R.K., Garg, M.O., Sinha, A.K.: „Hydrotreating and hydrocracking catalysts for processing of waste soya-oil and refinery-oil mixtures. *Cat. Commun.*” **2010**, 12, 559–562.
47. Sebos, I., Matsoukas, A., Apostolopoulos, V., Papayannakos, N.: „Catalytic hydroprocessing of cottonseed oil in petroleum diesel mixtures for production of renewable diesel”. *Fuel* **2009**, 88, 145–149
48. Šimacek, P., Kubicka, D.: „Hydrocracking of petroleum vacuum distillate containing rape seed oil: evaluation of diesel fuel”. *Fuel* **2010**, 89, 1508–1513.
49. Huber, G. W.; Corma, A.: „Synergies between Bio- and Oil Refineries for the Production of Fuels from Biomass”, *Angewandte Chemie*, **2007**, 46, 7184 – 7201.
50. Tóth, Cs.; Baladincz, P.; Kovács, S.; Hancsók, J.: „Producing clean diesel fuel by co-hydrogenation of vegetable oil with gas oil”, *Clean Technologies and Environmental Policy* (**2011**) 13:581-585
51. Tóth Cs., Baladincz, P., Hancsók, J.: „The effect of the sulphur content of the feedstock on the co-processing of gas oil – vegetable oil mixture”, *Interfaces'11*, Sopron, **2011.** szeptember 28-30., pp. 10.
52. Tóth, Cs., Baladincz, P., Hancsók, J.: „Az alapanyag aromástartalmának hatása növényolajgázolaj elegyek együttes feldolgozására”, Műszaki Kémiai Napok

- 2011, Veszprém, **2011.** április 27-29., Kiadvány (ISBN 978-615-5044-07-6), 46-51.
53. Kovács, S., Thernesz A., Wáhlne-Horváth, I., Hancsók, J.: „Fuel production by hydrotreating of triglycerides on NiMo/Al₂O₃ catalyst”, XIX International Conference on Chemical Reactors, CHEMREACTOR-19, Ausztria, Bécs, **2010.** szeptember 5-9., Abstracts CD PP-III-31. 496-497.
 54. www.nesteoil.com
 55. Jakkula, J., Niemi, V., Nikkonen, J., Purola, V.-M., Myllyoja, J., Aalto, P., Lehtonen, J., Alopaeus, V.: „Process for producing a hydrocarbon component of biological origin”, EP 1396531 A2, **2004.03.10**
 56. <http://www.freepatentsonline.com/EP1396531B1.html>
Letöltés dátuma: 2011-09-24
 57. Linnaila, R.: „Status of Neste Oil’s biobased NExBTL diesel production for 2007”, SYNBIOS Conf., Stockholm, **2005.** május 19.
 58. Mikkonen, S.: „Current and future plans”, 6th International Downstream Technology Conference & Exhibition, Genova, **2005.** március 9-10.
 59. Mikkonen, S.: „New Biofuel Technology Developments”, IFQC Biofuels Technology & Policy Briefing”, Brüsszel, **2005.** május 26.
 60. Jakkula, J., Niemi, V., Nikkonen, J., Purola, V.-M., Myllyoja, J., Aalto, P., Lehtonen, J., Alopaeus, V.: „Process for producing a hydrocarbon component of biological origin”, EP 1396531 A2, **2004.03.10.**
 61. Jakkula, J., Niemi, V., Nikkolen, J., Purola, V.-M., Myllyoja, J., Aalto, P., Lehtonen, J., Alopaeus, V.: „Process for producing a hydrocarbon component of biological origin”, US 2004/0230085 A1, **2004. november 18.**
 62. <http://www.nestejacobs.com/default.asp?path=111,360,13763,13777,13829>
Letöltés dátuma: 2011-09-24
 63. <http://www.nesteoil.com/default.asp?path=1;41;540;1259;1261;16768;18120>
Letöltés dátuma: 2011-09-24
 64. <http://www.nesteoil.com/default.asp?path=1;41;540;17988;17998;17999>
Letöltés dátuma: 2011-09-24
 65. <http://www.nesteoil.com/default.asp?path=1;41;540;1259;1260;9644;10097>
Letöltés dátuma: 2011-09-24
 66. Holmgren, J.: „Opportunities for Biorenewables in Oil Refineries”, 1st International Biorefinery Workshop, USA, Washington DC, **2005.** július 20-21.
 67. Peckham, J.: „ENI, UOP Announce ‘Green-Diesel’ Project in Europe; ‘2nd-Generation’ Biofuels Grabbing Refiner Interest”, Diesel Fuel News, **2007,** 11(7), 4pp
 68. Marinangeli, R. és munktársai (Marker, T., Petri, J., Kalnes, T., McCall, M., Mackowiak, D., Jerosky, B., Reagan, B., Nemeth, L., Krawczyk, M., Czernik, S., Elliott, D., Shonnard, D.): „Opportunities for Biorenewable in Oil Refineries”, Final Technical Report, 60 oldal
 69. Peckham, J.: „Dieselization Could Boom, But Not Unless Fuel Falls Below Gasoline”, Diesel Fuel News, **2007,** 11(7), 2pp
 70. Petri, J.A., Marker, T.L.: „Production of diesel fuel from biorenewable feedstocks”, US 2006/0264684 A1, **2006.** november 23.
 71. Anumakonda, A.: „Bio-Renewable Fuels: Green Diesel”, California Biomass Collaborative 4th Annual Forum”, USA, Sacramento, **2007.** március 27-28.
 72. Faraci, G., Pereg, C., Faraci, G., Pereg, C.: „Il Processo Green Diesel di UOP/Eni”, Eni Divisione Refining & Marketing – Centro Ricerche di Novara, Olaszország, Roma, **2007.** május 9.

73. Anon: „Process incorporates renewables as part of refining operations”, Hydrocarbon Processing, **2006**, 11, 33.
74. Costa, P.R.: „Increasing biodiesel production” PTQ Biofuels, **2007**, 32-33.
75. Peckham, J.: „Brasil Turns to Refinery-Hydroprocessed Biodiesel to Overcome Quality Problems With Ester Blends”, Diesel Fuel News, **2006**, 10(12), 9.
76. Peckham, J.: „Petrobras: Refinery Hydrotreated Biodiesel 'More Economical' Than Conventional Esterified Biodiesel”, Diesel Fuel News, **2007**, 11(7), 1pp.
77. Pinto, A.F.: „A first look at H-Bio process”, World Refining & Fuels Conference, Brasília, Rio de Janeiro, **2006**. augusztus 1-3.
78. Gomes, J.R.: „Vegetable oil hydroconversion process”, US 2006/0186020 A1, **2006**. augusztus 24.
79. Stephen J.M.: „Co-processing diesel fuel with vegetable oil to generate a low cloud point hybrid diesel biofuel”, Chevron U.S.A. Inc., **2010**. április 8.
80. R. Baum: „Microalgae are Possible Source of Biodiesel Fuel”, Chem.&Eng. News vol. 72, **1994**, 28-29.

Mellékletek



1. melléklet
Motorhajtóanyagok előállítási lehetőségei biomasszából

2. melléklet
Növényolajok és zsírok jellemző zsírsavösszetétele

Zsír/olaj	Zsírsav*										
	C8:0 C10:0	C12:0	C14:0	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:0 C22:0	C20:1 C22:1
Repceolaj	-	-	2-4	2-5	0,2	1-2	10- 85**	5-28	4-10	1-9	0,0-60
Napraforgóolaj	-	-	-	4-9	-	3-6	14-98**	0,5-25	0,0-0,3	0,0-1,4	-
Szójaolaj	-	-	0,3	7-11	0-1	3-6	22-34	49-60	2-11	0-10	-
Kókuszolaj	9-19	44-51	13-18	7-10	-	1-4	5-8	1-3	-	-	-
Pálmamagolaj	5-11	45-52	14-19	6-9	0-1	1-3	10-18	1-2	-	1-2	-
Pálmaolaj	-	-	1-6	32-47	-	1-6	40-52	2-11	-	-	-
Sáfrányolaj	-	-	-	5,2	-	2,2	76,3	16,2	-	-	-
Mogyoróolaj	-	-	0,5	6-11	1-2	3-6	39-66	17-38	-	5-10	-
Gyapotmagolaj	-	-	0-3	17-23	-	1-3	23-41	34-55	-	-	2-3
Kukoricaolaj	-	-	0-2	9-19	1-2	1-4	26-50	34-56	-	-	0-2
Lenmagolaj	-	-	0,2	5-9	-	0-5	9-29	8-29	45-67	-	-
Mustárolaj	-	-	-	3,0	-	1,5	15-60	12	5-10	-	10-60
Tökmagolaj	-	-	-	7-13	-	6-7	24-41	46-67	-	-	-
Oliva olaj	-	-	-	7-16	-	1-3	64-85	4-15	0,5-1	-	-
Faggyú	-	0,2	2-3	25-30	2-3	21-26	39-42	2	-	0,4-1	0,3
Disznózsír	-	-	1	25-30	2-5	12-16	41-51	4-22	-	-	2-3

* a zsírsavak jelölésében az első szám a szénatomszámot, míg a második a telítetlen kötések jelöli

** új növényfajta célirányos nemesítéssel

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretnénk köszönetet mondani témavezetőnknek, Dr. Hancsók Jenő professzor úrnak, illetve konzulensünknek Tóth Csaba tanársegédnek a TDK munkánk elkészítése során nyújtott szakmai támogatásért.

Köszönjük a Tanszék PhD és szakmérnök hallgatóinak illetve dolgozóinak a reaktorkísérlet és az analitikai vizsgálatok során nyújtott segítségüket.