



Pannon Egyetem Mérnöki Kar



Országos Tudományos Diákköri Konferencia

2013

Hulladék zsiradékok motorhajtóanyag célú hidrogénezése

Készítette: Ludányi András, vegyészmérnök (MSc) hallgató, II. évfolyam

Készítés éve: 2012.

Témavezető: Dr. Hancsók Jenő, egyetemi tanár

Konzulens: Baladincz Péter, PhD hallgató

Pannon Egyetem, Mérnöki Kar, Vegyészmérnöki és Folyamatmérnöki
Intézet, MOL Ásványolaj- és Széntechnológiai Intézeti Tanszék

Kivonat:

Hulladék zsiradékok motorhajtóanyag célú hidrogénezése

*Készítette: Ludányi András egyetemi hallgató
Mérnöki Kar, Vegyészmérnöki és Folyamatmérnöki Intézet,
MOL Ásványolaj- és Széntechnológiai Intézeti Tanszék*

Témavezető: Dr. Hancsók Jenő egyetemi tanár
Konzulens: Baladincz Péter PhD hallgató

Napjainkban a mobilitás biztosítása az egyik legfontosabb célunk, hiszen ez gazdaságaink mozgatórugója. A XX. században ezt a célt alapvetően fosszilis eredetű motorhajtóanyagok előállításával és alkalmazásával érték el. Ezen termékek növekvő keresletével párhuzamban a nyersanyagkínálat csökkenést mutat. Ezért a fejlett és fejlődő államokban egyaránt kutatásokat végeznek, hogy csökkentsék a kőolajtól mint nyersanyagtól való függőségüket. A legújabb környezetvédelmi direktívák és szigorodó szabványok figyelembevétele mellett az alternatív motorhajtóanyagok kifejlesztése és alkalmazása az egyik megoldás a hagyományos motorhajtóanyag-igény egy részének kiváltására. Az ehhez tartozó kutatások esetén mindig meg kell vizsgálni a gazdaságosságot és a nyersanyag megfelelő rendelkezésre állását.

Az alternatív motorhajtóanyagok közé tartoznak a hulladék növényi olajokból (pl. használt sütőolajból), illetve állati eredetű zsiradékokból (pl. vágóhídi hulladék zsiradékból) előállítható bio-motorhajtóanyagok is. Ezen alapanyagok heterogénkatalitikus hidrogénezésével és oxigéneltávolításával előállított, gázolajforráspont-tartományba eső normál- és izoparaffinok elegyét biogázolajnak nevezzük. A triglicerid-tartalmú hulladékokból előállított kiváló minőségű, második generációs biomotorhajtóanyag hatékony keverőkomponens lehet a motorhajtóanyagokra előírt egyre növekvő bio-tartalom teljesítéséhez és fontos jövedéki adó forrás az állami költségvetés számára is. Ráadásul a biogázolaj számos pozitív tulajdonsággal rendelkezik a jelenleg elterjedt biodízzel (növényolaj-zsírsav-metilészterrel) szemben.

Kísérleti munkám során alternatív komponenst (biogázolajat) tartalmazó gázolajok előállítási lehetőségét vizsgáltam. Ennek során tanulmányoztam gázolajpárlat és hulladék zsiradék elegyek katalitikus hidrogénezését, illetve annak összefüggéseit. A rendelkezésemre bocsátott katalizátor alkalmazása mellett, a műveleti paraméterek (hőmérséklet: 300-380°C, nyomás: 40-80 bar, folyadékterhelés: 1,0 h⁻¹, hidrogén/alapanyag arány: 600 Nm³/m³) termékhozamra és termékminőségre gyakorolt hatását vizsgáltam. A kapott eredmények alapján meghatároztam a kedvező technológiai paramétereket.

Tartalomjegyzék

Bevezetés	1
1. Irodalmi áttekintés.....	2
1.1. Egyes országok kőolajfüggősége, az alternatív motorhajtóanyagok jelentősége	2
1.2. Bio-motorhajtóanyagok	5
1.2.1. A biogázolaj létjogosultsága	7
1.2.2. A zsíradék alapanyag előállítása és előkészítése	9
1.2.3. A biogázolaj előállítás kémiaiája	13
1.2.3.1. Triglicerid telítése	13
1.2.3.2. Dekarboxilezés.....	13
1.2.3.3. Dekarbonilezés.....	14
1.2.3.4. Hidrogénező oxigéneltávolítás (HDO)	14
1.2.3.5. Dekarboxilezés, dekarbonilezés és a hidrogénező oxigéneltávolítás összehasonlítása	15
1.2.3.6. Főbb mellékreakciók.....	15
1.3. Ipari megvalósítási lehetőségek	16
1.4. Biogázolaj előállításának megvalósított és tervezett nagyipari eljárásai	17
1.4.1. Növényolaj illetve állati zsíradékok önmagukban történő átalakítása.....	17
1.4.1.1. Japán HBD eljárás (tervezett):	17
1.4.1.2. NExBTL eljárás (megvalósult):	17
1.4.1.3. „Supercetane” eljárás (tervezett):	18
1.4.1.4. MOL-PE-OLAJTERV eljárás (kísérleti üzem):	19
1.4.2. Gázolaj-triglicerid elegyek átalakítása:.....	19
1.4.2.1. Ecofining eljárás (tervezett):	19
1.4.2.2. H-Bio eljárás (megvalósult):.....	20
2. Következtetések az irodalmak főbb megállapításai alapján.....	20
3. Kísérleti rész.....	21
3.1. Célkitűzések	21
3.2. Felhasznált anyagok	21
3.3. Kísérleti berendezés	23
3.4. A kísérletek lefolytatásának módja	26
3.5. A kísérleti eredmények	26
3.5.1. A termékhozamok vizsgálata	26
3.5.2. Lejátszódó reakciók arányának vizsgálata	30
3.5.3. Céltérkép frakciók minőségi vizsgálata	31
4. Összefoglalás.....	35
Köszönetnyilvánítás	36
Irodalomjegyzék:	37

Rövidítések jegyzéke:

AZs – Avas sertészsír

BtL – Biomass to Liquid – Cseppfolyós motorhajtóanyag előállítása biomasszából

CFPP – Cold Filter Plugging Point – Hidegszűrhetőségi határhőmérséklet

DCO – Dekarboxilezés és dekarbonilezés együtt

DME – Dimetil-éter

ETBE – Etil-tercier-butil-éter

FAME – Fatty Acid Methyl Ester – Zsírsav-metil-észter

GDP – Gross Domestic Product – Bruttó hazai (össz)termék

HBD – Hydrotreated Bio Diesel – Hidrogénezéssel előállított 'biodízel' (biogázolaj)

HDO – Hydrodeoxygenation – Hidrogénező oxigéntávolítás

HDS – Hydrodesulfurization – Hidrogénező kéneltávolítás

HDT – Hydrotreating – Hidrogénező finomítás

LHSV – Liquid Hourly Space Velocity – Folyadékterhelés

LPG – Liquefied Petroleum Gas – LPG

MTBE – Metil-tercier-butil-éter

NGL – Natural Gas Liquids – Földgáz cseppfolyós része

OPEC – Organization of the Petroleum Exporting Countries – Kőolaj-exportáló
Országok Nemzetközi Szervezete

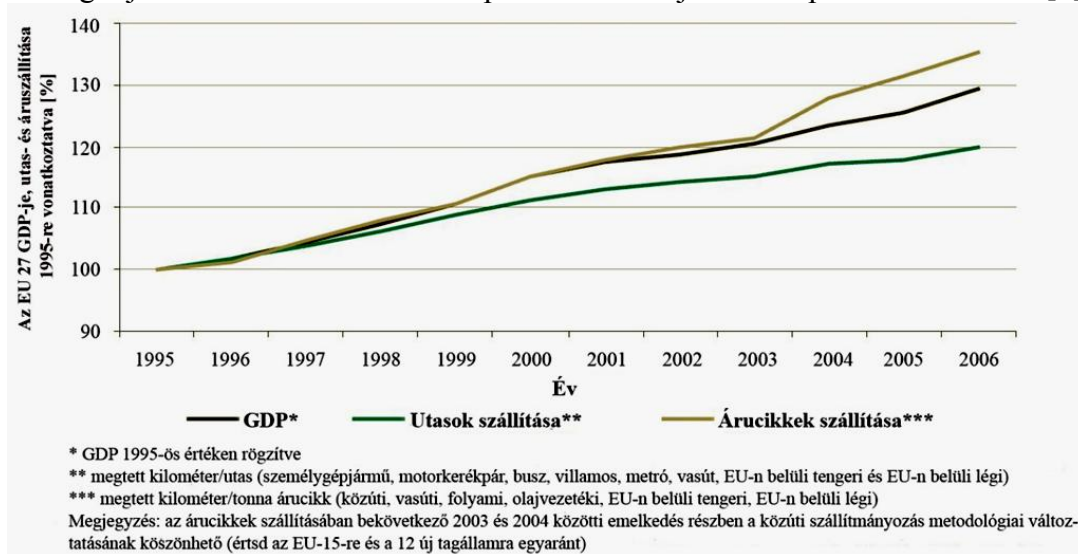
Toe – Tonne of oil equivalent – Tonna olajegyenérték

WGS – Water Gas Shift Reaction – Víz-gáz cserereakció

BEVEZETÉS

A mobilitás (élőlények és élettelen tárgyak, eszközök, anyagi javak, stb. mozgása, mozgatása és szállítása) a fenntartható fejlődés egyik alapvető pillére. A megvalósításához szükséges energiát az egyes járművek motorjaiban a különböző energiaforrásokból származó hajtóanyagok elégetésével nyerik. A motorhajtóanyagok elégetése és utántöltése során kipufogógázok károsanyagai, hajtóanyagok és kenőanyagok kerülnek, illetve kerülhetnek a környezetbe. Ezért megállapítható, hogy a mobilitás egyelőre káros hatással van az emberre és környezetre, de nélküle elképzelhetetlen az élet [1].

Napjainkban a mobilitás biztosítása az egyik legfontosabb célunk, hiszen ez gazdaságaink mozgatórugója. A III. évezred elején a mobilitás szárazföldi, tárgyi eszközeinek működtetésére döntő részarányban (>98%) a belsőégésű motorokat használják, amihez az említett energiát többségében a hagyományos, kőolaj eredetű motorhajtóanyagok alkalmazásából nyerik. Ezen kereskedelmi forgalomban lévő motorhajtóanyagok árába beépített adótartalmak összességének (úgy, mint jövedéki-, forgalmi adó, készletezési-, út-, környezetvédelmi adó) mértéke országonként eltér. Míg ez az Egyesült Államokban 16% körül van, addig az Európai Unióban jellemzően 55-70 %-ot is elér [2], ami leegyszerűsítve kifejezi a mobilitás fenntartásához szükséges motorhajtóanyag forgalmazás alapvető nemzetgazdasági előnyét. Ez az adótartalom országoktól függően az állami költségvetések jelentős hányadát teszi ki és már részbeni hiánya is komoly működési zavarokat okozhatna egy-egy (főként európai uniós) ország gazdasági életében [3]. Az 1. ábra a szállítmányozások mennyiségi változásának és a gazdaság fejlődésének feltételezhető kapcsolatát mutatja az Európai Unió esetében [4].



1. Ábra: A gazdaság és a mobilitás kapcsolata

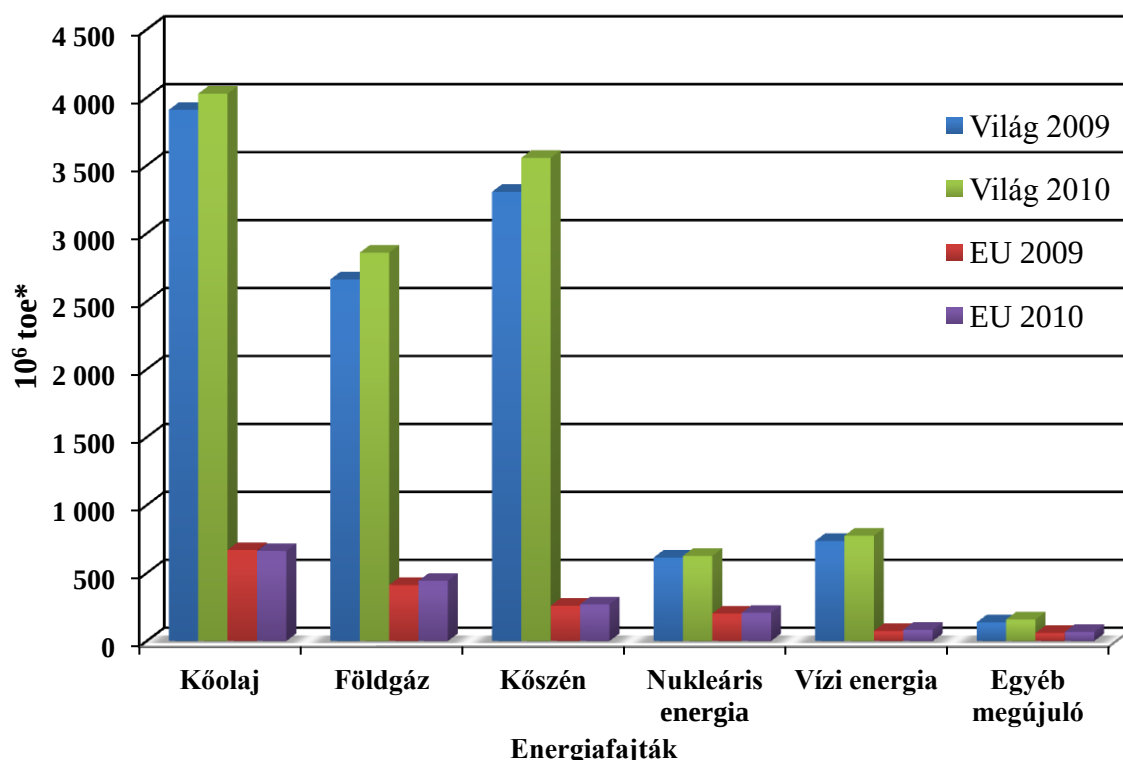
Látható, hogy a mobilitás komplex rendszere szoros összefüggésben van az energiafelhasználással, a környezettel, a nemzetgazdasággal és a fenntartható fejlődéssel. Mivel napjainkban a fejlesztési irányok fő hajtóerői közül kiemelkednek a környezetvédelmi és energetikai kihívások, ezért én is ennek tudatában, ezt szem előtt tartva végeztem tudományos munkámat.

Dolgozatomban vázlatosan szemléltetem egyes országok/régiók kőolajfüggőségét, rendszerszemléletű osztályozást felhasználva bemutatom az e függőséget csökkenteni hivatott alternatív motorhajtóanyagok generációit, feltárom a biogázolaj előállítását célzó kutatások jelenlegi eredményeit, végül részletesen ismertetem kísérleti munkámat és annak eredményeit.

1. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

1.1. Egyes országok kőolajfüggősége, az alternatív motorhajtóanyagok jelentősége

A világ összes primer energiafelhasználása 2010-ben 12,00 Mrd tonna kőolajegyenérték volt. Ez +5,6%-os növekedés 2009-hez képest (legnagyobb növekedés 1973 óta!). Ebből a fosszilis energia 10,44 Mrd tonna kőolajegyenértéket tesz ki, ami 87%-a az összes energia felhasználásának. Még beljebből tekintve 4,03 Mrd tonna önmagában a kőolaj-felhasználás, ami +3,1%-os kőolaj-igénynövekedés ugyancsak a 2009-es értékhez képest (2. ábra) [5].

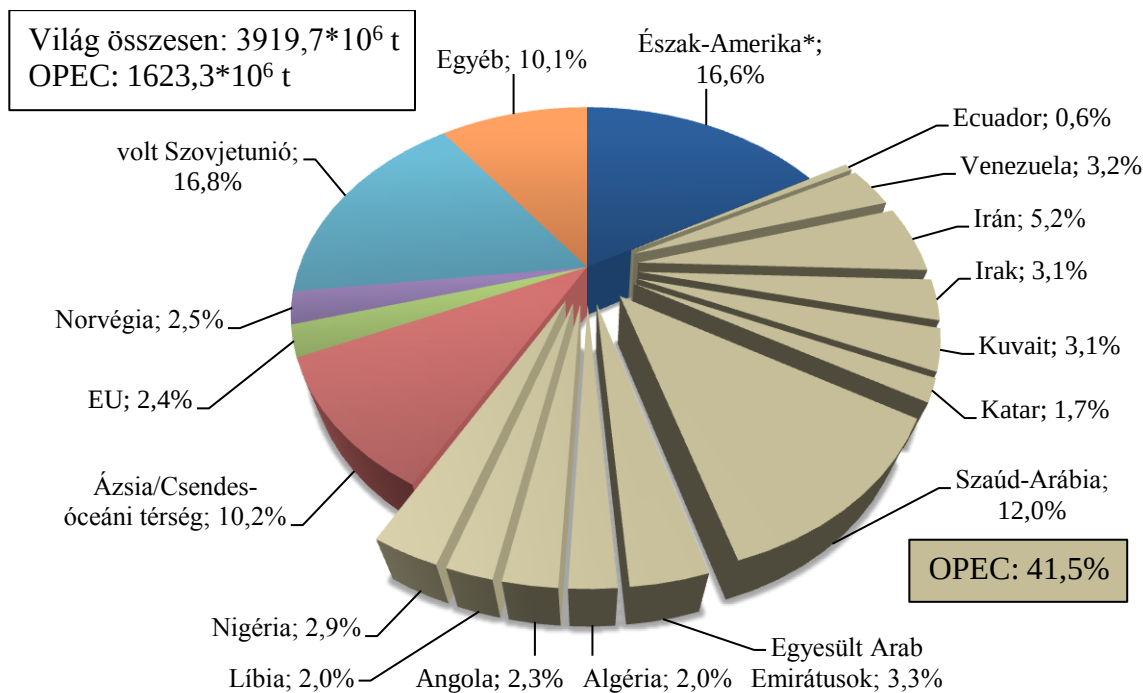


2. Ábra: A világ energiafelhasználása energiaszektoronként 2009/2010-ben

*Tonna olajegyenérték. 1 toe = 41,87 GJ = 11,63 MWh

Ezekből az adatokból megállapítható, hogy az emberiség energia iránti igénye az utóbbi években növekszik. Fontos megemlíteni, hogy 2010-ben a világ energia fogyasztásából az addig legnagyobb részarányt birtokló USA szerepét Kína vette át a maga 20,3%-os részigényével. A felhasználással párhuzamosan az energiatermelési adatokat kiértékelve összefüggéseket kaphatunk a nemzetek energiafüggőségét illetően. Dolgozatomban ezt a vizsgálatot a primer energiák legnagyobb részét adó kőolajra végzem el.

Kőolajkitermelési adatok alapján az OPEC (Kőolaj-exportáló Országok Nemzetközi Szervezete) tagországai a világ kőolajkitermelésének 41,5%-át adják (3. ábra) [5], például Kuvait a saját felhasználása 7-szeresét (1. táblázat). Ezzel szemben az Európai Unió 7-szer annyit használ fel, mint amennyit termel. Habár ez a függőség országonként eltérő, összességében az EU-nak jelentős kőolajhiánya van. Az országok/régiók kőolajfüggőségéről szóló adatait (a teljesség igénye nélkül) az 1. táblázatban [5] foglaltam össze.



3. Ábra: A világ kőolajkitermelése 2010-ben

*USA, Kanada és Mexikó együtt

1. Táblázat: Egyes országok/régiók kőolajfüggősége

Függőség	Kőolaj (millió tonna) 2010-ben		Felhasználás/Termelés
	Felhasználás	Termelés*	
EU	662,5	92,6	7,15 (!)
Kína	428,6	203,0	2,11
Észak-Amerika	1039,7	648,2	1,60
Irán	86,0	203,2	0,42
volt Szovjetunió	201,5	657,5	0,31
Oroszország	147,6	505,1	0,29
Szaúd-Arábia	125,5	467,8	0,27
Kuvait	17,7	122,5	0,14
Norvégia	10,7	98,6	0,11
Világ	4028,1	3913,7	1,03

*Kőolaj+olajpala+olajhomok+NGL együtt

Az Európai Unió közép-hosszú távú célkitűzései az egyre növekvő energiainport csökkentésére, a megújuló energiaforrások alkalmazásának ösztönzésére és az éghajlatváltozással kapcsolatos kötelezettségvállalások betartatására vonatkoznak. Ezért kiemelt figyelemmel kezeli az agrár-eredetű energiahordozók fejlesztését, és szorgalmazza egyre nagyobb mennyiségben történő használatba vételét [6-9], kellő figyelmet fordítva az élelmiszeripari termelésre is.

A 2003/30/EK direktíva értelmében 2005. december 31-ig a tagországoknak átlagban 2,0% bármilyen bio-motorhajtóanyag felhasználása szükséges a forgalomba hozott motorbenzin, illetőleg dízelgázolaj energiatartalmára vonatkoztatva. Ugyanezen

célok tekintetében 2010. december 31-ig 5,75%-ot kell teljesíteni. Természetesen a bio-motorhajtóanyagok bekeverése után is ki kell elégíteniük a motorhajtóanyagoknak a minőségi előírásokat. Az irányelv szerint a töltőállomásokon az 5% feletti bio-motorhajtóanyag (bioetanol illetve FAME) tartalmat fel kell tüntetni. Ezenfelül a tagállamoknak évente jelentést kell küldeniük az Európai Bizottságnak a felhasznált hajtóanyagok adatairól, beleértve a bio-motorhajtóanyag részarányát és indokolni kell az előírástól való esetleges eltéréseket [6].

A második generációs bio-motorhajtóanyag szükségességét az Európai Unió a COM(2006) 34 jelű „A bioüzemanyagokra vonatkozó uniós stratégiájában” ismerteti [7]. Ezen stratégiában közölt hét politikai pillér alapján csoportosítja a bio-motorhajtóanyagok termelésének és használatának támogatására irányuló intézkedéseit. Ezek a következők:

- bio-motorhajtóanyagok iránti kereslet élénkítése,
- környezeti előnyök kiaknázása,
- bio-motorhajtóanyagok termelésének és forgalmazásának fejlesztése,
- nyersanyagbázis szélesítése,
- kereskedelmi lehetőségek javítása,
- fejlődő országok támogatása,
- kutatás és fejlesztés támogatása.

Az uniós stratégia 7. pillére, a „Kutatás és fejlesztés támogatása” fejezet szerint „kiemelt elsőbbséget biztosít a második generációs bioüzemanyagokkal kapcsolatos kutatásoknak”. Az „Együttműködés” egyedi program keretében az „Energia” és az „Élelmiszer, mezőgazdaság és biotechnológia” című témák is lehetővé teszi a második generációs bio-motorhajtóanyagok kutatás-fejlesztésének támogatását. Az „Energia” téma célja a motorhajtóanyagok előállítási költségének csökkentése, a hagyományos technológiák javítása, továbbá a második generációs bio-motorhajtóanyag kutatás-fejlesztése. Az „Élelmiszer, mezőgazdaság és biotechnológia” témában a biomassza-termelési rendszerek javítása érdekében az élettudományok és biotechnológia alkalmazásának támogatása lehetséges. Mindkét területen belül hangsúlyos szerepet kap a biofinomítók fogalma, amely a biomassza integrált felhasználását és a végtermékek költséghatékonyságának maximalizálását jelenti [8].

Az Európai Unió által kiadott 2009/28/EK irányelvben – mely hatályon kívül helyezi az addig érvényes 2003/30/EK direktívát – az Európai Unió Tanácsa megerősíti és kiegészíti a 2003/30/EK irányelvben foglaltakat, miszerint 2020-ra a megújuló energiaforrásokból előállított energia összarányára vonatkozó 20%-os célkitűzés és a közlekedésben használt megújuló energiaforrásokból előállított energiára vonatkozó 10%-os célkitűzés megfelelő, megvalósítható és szükséges feladat [9]. Ennek szellemében az európai dízelgázolaj szabvány is módosításra került, aminek értelmében a jelenleg hatályos MSZ EN 590:2009+A1:2010 szabvány szerint a közúti dízelgázolajokba bekeverhető biodízel legnagyobb értékét 5 %-ról (v/v) 7 %-ra (v/v) emelték. Ezáltal teljesíthetővé vált 2010-re az 5,75 %-os (e/e) bio-motorhajtóanyag bekeverés, melyet az Európai Unió Tanácsa rendeleteiben előírt és direktíváiban sürget.

A jelenleg hatályos 2009/30/EK direktívában előírják a közlekedési szektor üvegházhatású gáz kibocsátásának 2010. évi átlagos értékhez képest 6%-kal történő csökkentését 2020. december 31-ig [10], és a bio-motorhajtóanyagok fenntartható előállítását, aminek értelmében az irányelvekben nyújtott ösztönzők nem járhatnak a biológiai sokféleséggel rendelkező földterületek elpusztításával.

A következő felsorolásban az előzőekben felvetett igények kielégítésére szolgáló erőfeszítések fő irányait gyűjtöttem össze:

- A kőolajbányászat hatásfokának növelése.
- A nehéz kőolajok, az olajos homok és az olajos pala hasznosítása, illetve hasznosításának fejlesztése.
- Kőszén és földgáz szintézisgáz célú átalakítása, majd abból motorhajtóanyag előállítás Fischer-Tropsch szintézissel.
- Hidrogén felhasználása közvetlen égetéssel vagy energiatelepekkel (ún. „tüzelőanyag-cellákkal”), illetve az alkalmazhatóságának kutatása, fejlesztése.
- Biomasszából nyert bio-üzemanyagok, bio-motorhajtóanyagok alkalmazása.

Az EU törekvéseinek, melyek elsősorban környezetvédelmi célzatúak, vagyis a kibocsátott üvegházhatású gázok, főleg CO₂ visszaszorítására irányulnak, legfőképp a megújítható forrásból, azaz biomasszából nyert bio-motorhajtóanyagok felelnek meg.

1.2. Bio-motorhajtóanyagok

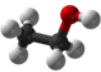
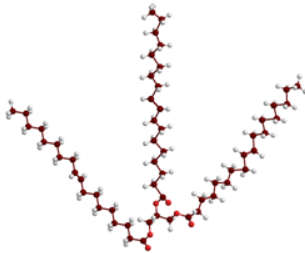
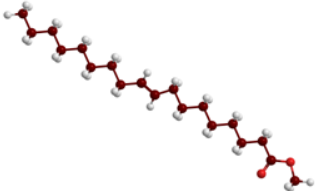
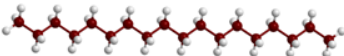
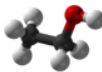
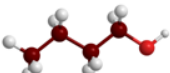
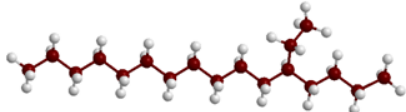
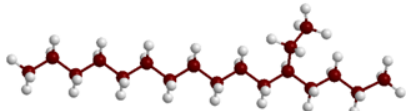
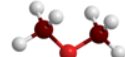
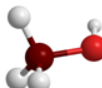
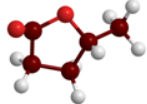
A bio-motorhajtóanyagok korszerű rendszerszemléletű osztályozási rendszerét felismerésük és alkalmazásba vételük időrendje szerint (3. táblázat) a világon először témavezetőm, Hancsók J. és munkatársai készítették el és javasolták [11-12]. Az Európai Unió a biogázolajat utólag vette fel a 2003/30/EK direktívában meghatározott bio-motorhajtóanyagok közé, a szintetikus bioüzemanyagok csoportjába a helytelen „2. generációs biodízel” elnevezéssel. Az elnevezés azért hátrányos, mivel mint az a későbbiekben bemutatásra kerül, a biogázolaj teljesen más összetételű, mint a biodízel és más kémiai átalakítással állítjuk elő, mint a biodízelt. Míg a biodízel észterkötések és olefines kötések tartalmaz, ami számos kedvezőtlen tulajdonsághoz vezet, addig a biogázolaj nem, vagy csak igen kis mértékben (<1-2%) tartalmaz kémiaiilag nem stabil komponenseket [11-13].

A biogázolajok a különböző természetes trigliceridek (zsírsavészterek, zsírsavak, stb.) egy- vagy többlépéses katalitikus hidrogénező átalakításával nyert, gázolaj-forrásponttartományba eső normál- és izoparaffinok elegyei [11-13]. Biogázolajat tehát megfelelően előkezelt, nagy trigliceridtartalmú alapanyagokból, általában növényi olajból illetve állati zsírból lehet előállítani (alapanyagok összehasonlítását l. 10. oldal). Állati zsíradékok közül legnagyobb mennyiségben faggyút, mint élelmiszeripari mellékterméket állítanak elő a világon (2. táblázat), és ez az olaj és zsírtermelési statisztikákat együtt véve az 5. pozíció a pálma-, szója-, repce- és napraforgóolaj után. A disznózsír a 6., a vaj pedig a 7. helyen áll. Faggyút főleg az USA, EU-27, Kína, Brazília és Ausztrália, disznózsírt Kína, EU-27, USA, Brazília és Oroszország, vajat India, EU-27 (főleg Németország és Franciaország), USA és Pakisztán, halolajat pedig Dél-Amerikában Peru és Chile, Európában Dánia, Norvégia, Izland és ezenkívül Japán állít elő nagy mennyiségben [14].

2. Táblázat: Állati zsírok előállítása a világon 2005/06 és 2008/09 időszakok között

Állati zsír	Millió tonna / év				Exportra
	2005/06	2006/07	2007/08	2008/09	
Faggyú	8,46	8,52	8,58	8,46	2,21-2,35
Disznózsír	7,65	7,63	7,73	7,78	0,11-0,14
Vaj	6,73	6,87	7,04	7,15	0,65-0,75
Halolaj	1,00	1,04	1,06	1,02	0,67-0,76
Összesen	23,84	24,06	24,41	24,41	

3. Táblázat:
Bio-motorhajtóanyagok rendszerszemléletű osztályozása
(felismerésük és alkalmazásba vételük 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, cellulózból • dimetil-éter (DME) 	• biohidrogén  • szintetikus biometán  • biometanol  • bio elektromos áram (közvetett módon energia-telepekhez) • γ-valero-lakton  • még nem ismertek

1.2.1. A biogázolaj létjogosultsága

Az Európai Unió tendenciáit tekintve a dízelgázolaj felhasználás motorbenzinéhez képesti aránya növekedést mutat (4. ábra) [15]. A növekvő igény kielégítése érdekében kezdetben a növényolajokat mind önmagukban, mind dízelgázolajokkal alkotott különböző arányú elegyeikben megpróbálták felhasználni. Azonban a növényolajok és a hagyományos dízelgázolajok fizikai és alkalmazástechnikai tulajdonságai közötti eltérések nem teszik lehetővé, hogy a dízelgázolaj egyszerűen helyettesíthető legyen növényolajokkal [16]. Ezért szükség van azok átalakítására. Ezek a következők lehetnek:

- termikus út,
- termokatalitikus út,
- katalitikus út.

Gyakorlati jelentősége az utóbbinak van. Ezek közül legfontosabbak az átészterezés (alkoholízis) és a motorhajtóanyag célú hidrogénezés.

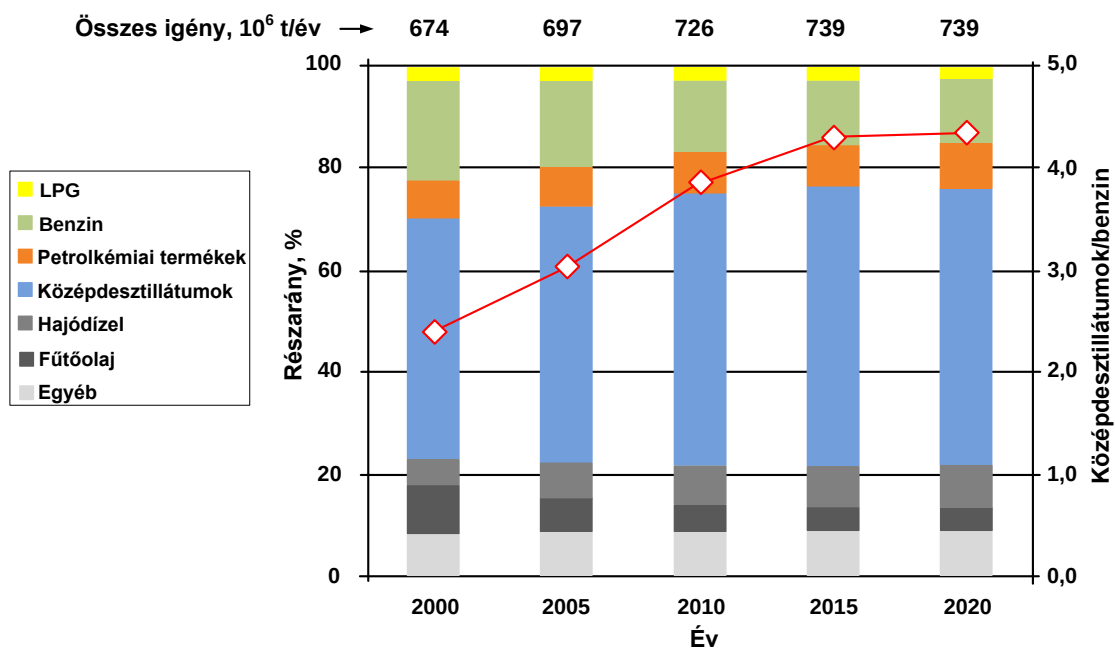
Napjainkban Diesel-motorok hajtására a legnagyobb mennyiségben előállított (2009-ben Európában 9 millió tonna/év) [17] és felhasznált agrár-eredetű első generációs biomotorhajtóanyag illetve bio-keverőkomponens a FAME (zsírsav-metil-észter), azaz a biodízel. Ezt növényolajok és egyéb zsiradékok katalitikus átészterezésével állítják elő.

Habár egy ideig úgy tűnt, hogy megfelelő komponenst találtak a hagyományos motorhajtóanyagok kiváltására, néhány éves tapasztalat után azonban a biodízeltől és az azt előállító technológiákról kiderült, hogy számos hátrányos tulajdonsággal rendelkeznek [18-23, 27]:

- nagy olefines kettőskötés tartalom (rossz hő- és oxidációs stabilitás),
- az észterkötés nagy hidrolízis érzékenysége (korrózió),
- szabad OH-csoporttal rendelkező vegyületek (színesfém korrózió),
- kisebb energiatartalom miatt nagyobb hajtóanyag-felhasználás (~10-15%),
- magasabb hidegszűrhetőségi határhőmérséklet (hidegindítási és porlasztási problémák),
- K-, Na-, P-tartalom mérgezi az utóátalakító katalitikus rendszereket,
- alkalmazástechnikai értékhez képest magas önköltség, stb.

Mivel a fosszilis eredetű dízelgázolaj legkedvezőbb tulajdonságokkal rendelkező komponensei és egyben a Diesel-motorok üzemeltetésére legmegfelelőbbek a nagy cetánszámú és jó folyási tulajdonságokkal rendelkező izo-paraffinok, ezért a keresett komponensnek is ezekhez hasonlónak vagy megegyezőnek kell lennie. Definíció szerint a biogázolaj olyan izo- és normál-paraffinok elegye, melyeket valamilyen természetes, trigliceridtartalmú alapanyagok (növényolajok, használt sütőolajok, zsírok, vágóhídi zsiradékok, stb.) katalitikus hidrogénezésével állítunk elő.

Az említett okok miatt az első generációs biodízelek gyártásából és alkalmazásából összegyűjtött tapasztalatok után a második generációs biogázolajokat előállító technológiák kutatásai kezdtek előretörni. A 4. táblázatban a jelenleg érvényben levő szabványnak megfelelő dízelgázolaj és a biogázolaj javasolt minőségi előírásai láthatóak összehasonlítás céljából.



4. Ábra: Kőolajtermékek iránti igény változása az Európai Unióban

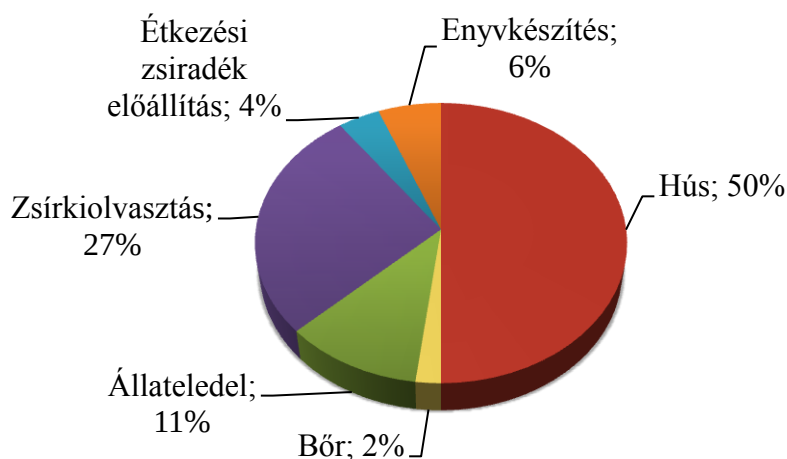
4. Táblázat: A dízelgázolaj és a biogázolaj főbb tulajdonságai és előírásai

Jellemzők	EN 590:2009 +A1:2010 Dízelgázolaj*	CWA 15940:2009 Biogázolaj
Sűrűség 15°C-on, g/cm ³	0,820-0,845	0,770-0,800
Kinematikai viszkozitás 40°C-on, mm ² /s	2,00-4,50	2,00-4,50
Cetánszám	min. 51	min. 70
Desztillációs jellemzők		
10% (v/v), °C	kb. 200	kb. 260-270
95% (v/v), °C	max. 360	max. 360
Zavarosodás pont, °C	kb. -10	kb. (-5)- (-30)
Összes aromástartalom, % (m/m)	nincs bejegyzés	max. 1,0
Többgyűrűs szénhidrogének, % (m/m)	max. 8	max. 0,1
Kéntartalom, mg/kg	max. 10,0	max. 5,0

*Téli minőségű dízelgázolaj

1.2.2. A zsiradék alapanyag előállítása és előkészítése

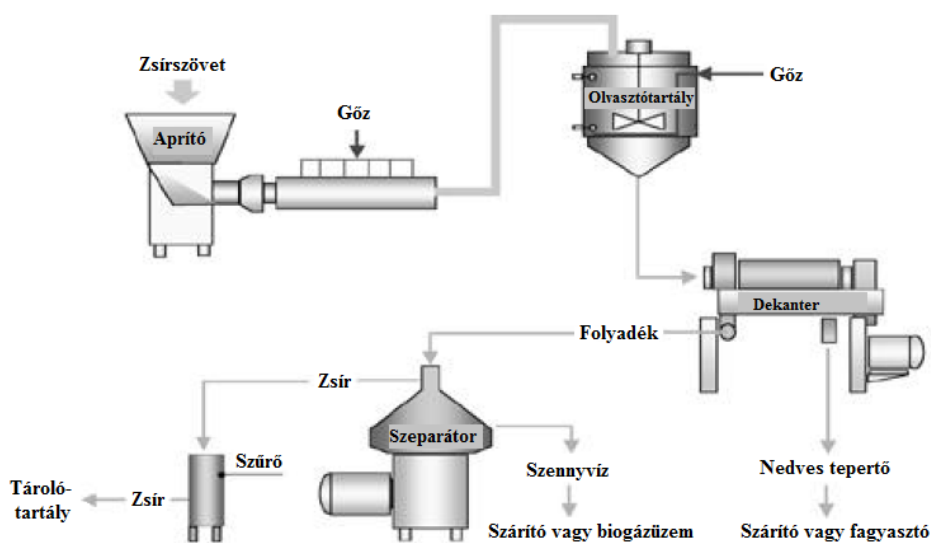
A vágóhídi feldolgozás során hozzávetőlegesen a levágott állatok 50-50%-ából lesz hús és melléktermék (5. ábra). Az Európai Unióban körülbelül 17 millió tonna keletkezik évente ezekből a „melléktermékekből”, amelyeknek különféle felhasználási formája van (fehérje-, zsír-, szappan-, állateledel előállítás). Az elmúlt 5 évben kezdett előtérbe kerülni az energetikai célú kiaknázásuk. Ehhez először felhasználható alapanyaggá kell alakítani őket [24].



5. Ábra: Az állatok jellemző felhasználása

Zsírkiolevasztásnak hívjuk azt a folyamatot, mikor a vágóhídi hulladékokból „hevítéssel” stabilizált, magasabb zsírtartalmú köztterméket hoznak létre. Ezáltal eltávolítják a nem kívánatos víztartalmát és sterilizálják is egyben, csökkentve a mikrobiológiai bomlás esélyét.

Két fő eljárás terjedt el a világon erre, a nedves- és a száraz zsírkiolevasztó eljárás, melyek egyszerűsített folyamatábráját a 6-7. ábrán mutatom be. Ezek az eljárások még nem teljesen kiforrottak, évről-évre változnak, alkalmazástechnikai és jogi formában egyaránt.



6. Ábra: A nedves zsírkiolevasztó eljárás vázlatos folyamatábrája

A nedves eljárásban az alkalmazott hőátadás csak a zsír megolvasztásához elegendő. Mind a zsír, mind a tepertő dekantálás után is tartalmaz vizet, ezért későbbi

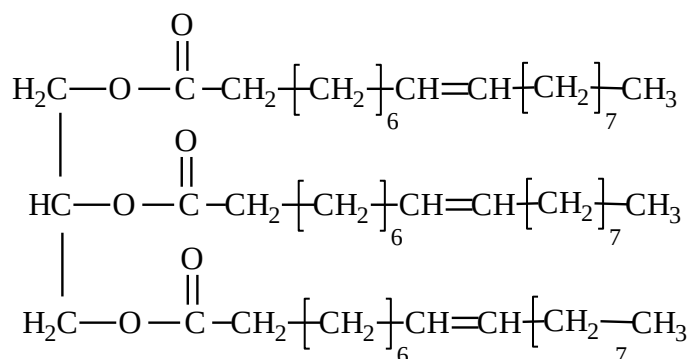
Az eljárások során kinyert magas trigliceridtartalmú, nyers, állati zsiradékot kiváló alapanyagként lehet alkalmazni biogázolaj gyártáshoz. Ez azért fontos, mert így a nyersanyagbázist a növényolajoknál lényegesen kedvezőbb árú komponenssel lehet szélesíteni, ráadásul mindez magas színvonalú hulladékmenedzsment alkalmazásával (környezet- és hulladéklerakók terhelésének csökkentésével) szolgálja a fenntartható fejlődést. Ezen kívül a hulladékból előállított bio-motorhajtóanyagok hozzájárulását az egyéb bio-motorhajtóanyagok hozzájárulásához viszonyítva kétszeresen kell figyelembe venni az EU-ban [6; 9]:

$$\frac{2e_{w/c} + 2,5e_e + e_b + e_a + e_s}{2,5e_e + e_n + e_d} = 10\%$$

- $e_{w/c}$ – Hulladékból, maradékanyagból, nem élelmezési célú cellulóztartalmú vagy lignocellulóz-tartalmú anyagokból előállított bioüzemanyagok
- e_e – Elektromos közúti járművek által fogyasztott megújuló elektromos energia
- e_b – Az EU fenntarthatósági kritériumainak megfelelő bioüzemanyagok
- e_a, e_s – Megújuló energiák a légi és vízi közlekedésben
- e_p, e_d – Bio-tartalmú motorbenzin és dízelgázolaj

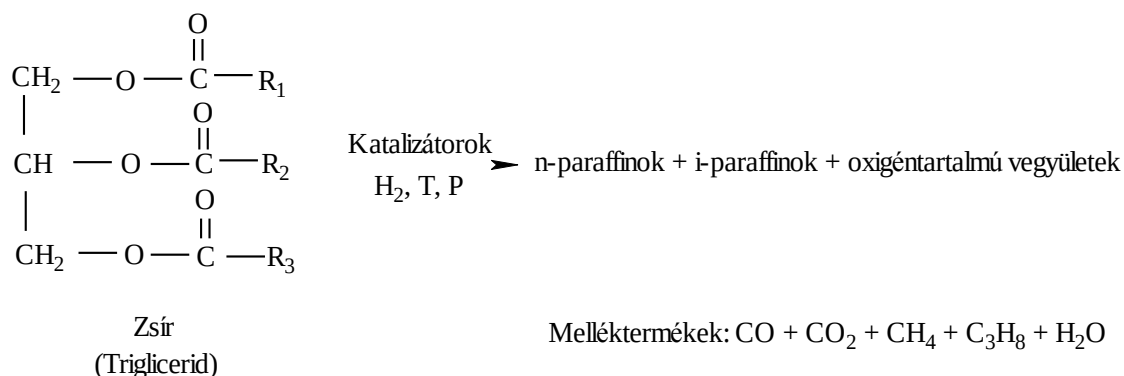
10

A már említett trigliceridek a növényolajok és állati zsírok főbb alkotóelemei, melyek egy többértékű alkoholnak, a glicerinnak és különböző szénatomszámú egyedi zsírsavaknak (C_nH_mCOOH , ahol $n=13-21$, $m=30-46$) az észterei (8. ábra). A zsírsavak szénatomszáma 14-22 közötti, de a leggyakoribbak a 16-18 szénatomszámúak (5. táblázat) [25-27]. Mivel természetes zsírsavakról van szó, szénatomszámuk mindig páros és jelentős mértékben tartalmaznak telítetlen kötések.



8. Ábra: Egy tipikus triglicerid molekula (egy glicerín és három zsírsav észtere)

A trigliceridekből izo-paraffinokban dús termékek előállításának egyik lehetősége azok katalitikus hidrogénezése és, ha szükséges, izomerizálása. Ezen eljárás során a triglicerideket többlépéses katalitikus reakciók során alakítjuk át izo-paraffinokká. A bruttó reakciót a 9. ábra szemlélteti.



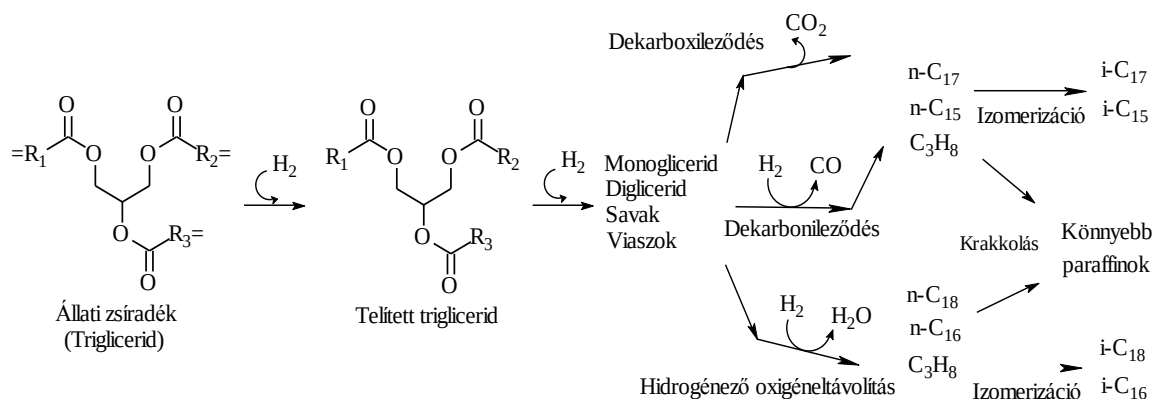
9. Ábra: Biogázolaj előállítás bruttó folyamata

A trigliceridekből való paraffinképződés reakciómechanizmusa a 10. ábrán látható. A reakciómechanizmus során első lépésben megtörténik a trigliceridek zsírsavláncainak telítődése, azaz hidrogéneződése. Ezután végbemegy az oxigéneltávolítás. Ennek során először monogliceridek, digliceridek és karbonsavak (műveleti paramétereiktől függően esetleg nagy molekulatömegű n-paraffinok is) keletkeznek, majd e közbensőtermékek paraffinokká alakulnak három különböző úton: dekarboxileződéssel, dekarbonileződéssel és hidrogénező oxigéneltávolítással. A reakció harmadik lépéseként izomerizációs reakciók játszódhatnak le. A teljes folyamat során láncszakító reakciók is végbemennek [19-23, 28-29].

5. Táblázat:
Egyes állati zsírok és növényi olajok zsírsavtartalmának tipikus összetétele

Származék	Telített zsírsavak* (%)					Telítetlen zsírsavak* (%)			
	C10:0 és rövidebb lánc	C12:0 (laurinsav)	C14:0 (mirisztinsav)	C16:0 (palmitinsav)	C18:0 (sztearinsav)	C16:1 (palmitoleinsav)	C18:1 (olajsav)	C18:2 (linolsav)	C18:3+ egyéb telítetlen
<i>Állati zsírok</i>									
Disznózsír	-	-	1	27	15	3	46	7	1
Libazsír	-	-	0,5	21	6,5	2,5	58	9,5	2
Heringolaj	-	-	7	13	1	2	2	21	54
Emberi zsír	-	1	3	26	9	2	46	10	3
Marha faggyú	-	-	2	27	20,5	3,5	41,5	4,5	1
Birka faggyú	-	-	2	22	29	3	39	4	1
Vaj	15	2	11	30	9	1	27	4	1
<i>Növényi olajok</i>									
Repceolaj	-	-	3	4	2	0,2	67,8	17	6
Napraforgóolaj	-	-	-	6	4	-	81	8	1
Kókuszolaj	7	50	18	10	4	-	8	3	-
Kukoricaolaj	-	-	1	10	3	2	50	34	-
Olívaolaj	-	-	-	7	3	-	85	5	-
Pálmaolaj	-	-	2	42	5	-	44	7	-
Mogyoróolaj	-	-	-	8	3	-	56	26	7

* CX:Y, ahol X a zsírsav szénatomszáma, Y a zsírsavban lévő telítetlen kötések száma

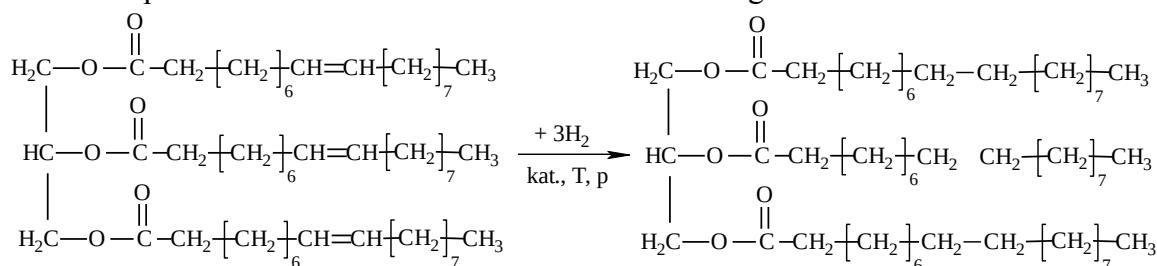


10. Ábra: Trigliceridek katalitikus hidrogénezésének mechanizmusa

1.2.3. A biogázolaj előállítás kémiája

1.2.3.1. Triglicerid telítése

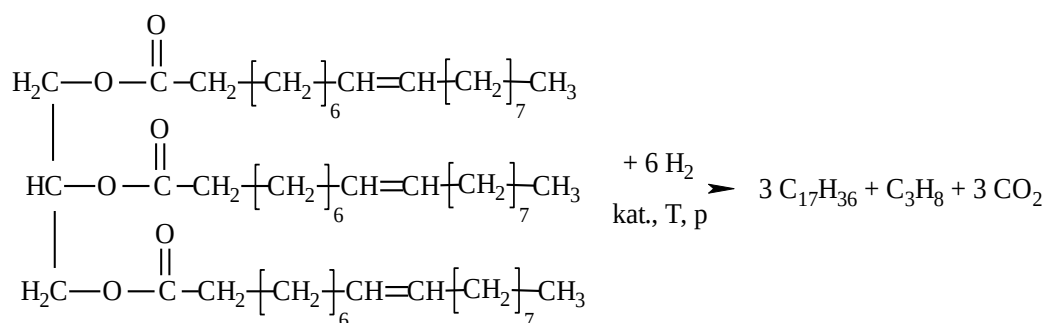
A triglicerid molekulák kettőskötéseinek telítése (általában Ni katalizátor jelenlétében) igen elterjedten használt az élelmiszeriparban margarin előállítására. A reakció során megfelelő műveleti paraméterek (T: 150-200°C, p: 40-50 bar) alkalmazása mellett a triglicerid molekula zsírsavláncában lévő kettőskötések szelektíven telítődnek (11. ábra), amely reakció terméke a szobahőmérsékleten szilárd halmazállapotú 3 darab telített zsírsavláncot tartalmazó triglicerid.



11. Ábra: Tipikus triglicerid molekula zsírsavláncában lévő kettőskötések telítése

1.2.3.2. Dekarboxilezés

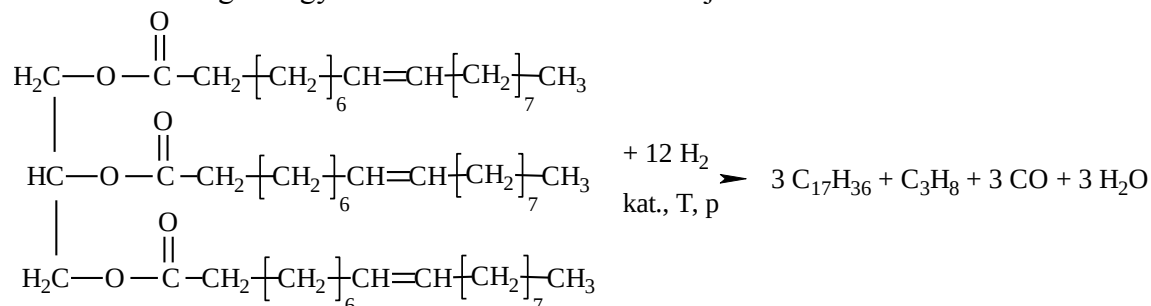
A dekarboxilezés az oxigén CO_2 formában való eltávolítását jelenti a triglicerid molekulából. A reakció során, katalizátor jelenlétében a megfelelő műveleti paraméterek alkalmazása esetén 1 mol trigliceridből 3 mol n-paraffin keletkezik, melynek szénatomszáma eggyel kisebb (C_{15} - C_{21}), mint a trigliceridet felépítő zsírsavmolekuláé (12. ábra). A céltermék nagy szénatomszámú n-paraffinok elegye, amelyek keverőkomponensként 5-10%-ban már alkalmasak lehetnek motorhajtóanyag célú felhasználásra. A kísérőtermék propán és CO_2 . A propán energetikai célra felhasználható a CO_2 -tól való elválasztása után illetve elválasztása nélkül is.



12. Ábra: Tipikus triglicerid molekula dekarboxileződésének bruttó egyenlete

1.2.3.3. Dekarbonilezés

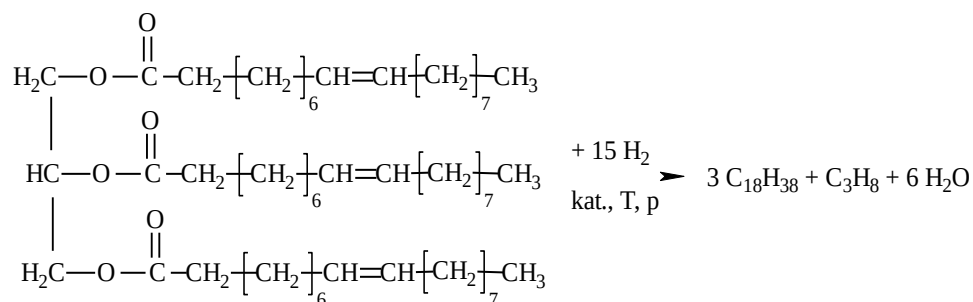
A dekarbonilezés a triglicerid molekulában lévő oxigén eltávolítását jelenti CO formájában. Dekarbonilezés során katalizátor jelenlétében, a megfelelő műveleti paraméterek alkalmazása esetén 1 mol trigliceridből 3 mol n-paraffin keletkezik, melynek szénatomszáma eggyel kisebb (C_{15} - C_{21}), mint a trigliceridet felépítő zsírsav szénatomszáma. A céltermék itt is nagy szénatomszámú n-paraffinok elegye. A reakció kísérőterméke 1 mol trigliceridre 1 mol propán illetve 3-3 mol CO és víz (13. ábra). A CO a propánnal egy fázisban marad; energetikai célú felhasználáshoz nem szükséges szétválasztani a gázelegyet. A keletkező víz károsíthatja a katalizátort.



13. Ábra: Tipikus triglicerid molekula dekarbonileződésének bruttó egyenlete

1.2.3.4. Hidrogénező oxigéneltávolítás (HDO)

Hidrogénező oxigéneltávolítás esetén a trigliceridekben lévő oxigént vízzé alakítják át. A reakció során katalizátor jelenlétében és a megfelelő műveleti paraméterek mellett 1 mol trigliceridből 3 mol, a zsírsavlánccal megegyező szénatomszámú n-paraffin céltermék keletkezik (14. ábra). A kísérőtermékek propán, mely gáztermék lévén könnyen elválasztható és energetikai célokra felhasználható illetve víz, mely ugyancsak könnyen elválasztható a szerves termékektől, de a katalizátort károsíthatja.



14. Ábra: Tipikus triglicerid molekula hidrogénező oxigéneltávolításának bruttó egyenlete

1.2.3.5. Dekarboxilezés, dekarbonilezés és a hidrogénező oxigéneltávolítás összehasonlítása

A hidrogénező oxigéneltávolítás, a dekarbonilezés és a dekarboxilezés a triglicerid molekulákban lévő oxigén eltávolításának lehetséges reakciótípusai, melyeknek lejátszódási valószínűségét a katalizátor összetétele, fizikai-, kémiai tulajdonságai és a műveleti paraméterek határozzák meg. Kisebb hőmérsékleten és nyomáson a hidrogénező oxigéneltávolítás a domináló reakció, míg magasabb hőmérsékleten és nyomáson inkább a dekarbonileződés és a dekarboxileződés játszódik le.

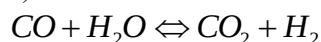
Ezek alapján megállapíthatóak az oxigéneltávolítás egyes reakciómechanizmusai közötti különbségek:

- a hidrogénező oxigéneltávolítás (HDO) reakció lényegesen több hidrogént igényel, mint a dekarbonilezés és a dekarboxilezés, de nagyobb a cseppfolyós szénhidrogén hozam.
- a dekarbonilezés és a dekarboxilezés során eggyel kisebb szénatomszámú n-paraffinok keletkeznek, mint az alapanyag trigliceridet felépítő zsírsavmolekuláé, ami kisebb céltermékhozamot és nagyobb CO₂ emissziót eredményez, míg a hidrogénező oxigéneltávolítás során nem változik a szénatomszám és nem keletkezik CO₂ (ez magára az üzemre igaz, de a finomító egészét tekintve a reakcióhoz szükséges H₂ előállítása folyamán sok CO₂ keletkezik a hidrogéngyárakban is).
- a hidrogénező oxigéneltávolítás során nagyobb szénatomszámú n-paraffinok (kb. 85,5%*) keletkeznek, mint a dekarbonilezés és a dekarboxilezés (kb. 80,6%*), esetén, ezért a céltermék tömegszázalékban mért hozama nagyobb
- a hidrogénező oxigéneltávolítás és a dekarbonilezés során a célterméken kívül víz is keletkezik, amely fázisszeparációval könnyen eltávolítható a termékelegyből, és környezetvédelmi szempontból nem okoz problémákat, de a katalizátort károsíthatja.

*avas sertészsír alapanyag esetén

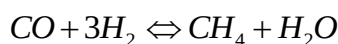
1.2.3.6. Főbb mellékreakciók

Víz-gáz cserereakció (WGS)



Az Albemarle katalizátorgyártó cég publikációjában említett katalizátoron és műveleti paramétereken a reakció lejátszódhat, bár a kutatások alapján nem egyértelmű, hogy a CO milyen reakcióúton keletkezik (dekarbonilezés és/vagy dekarboxilezés és/vagy víz-gáz cserereakció) [30].

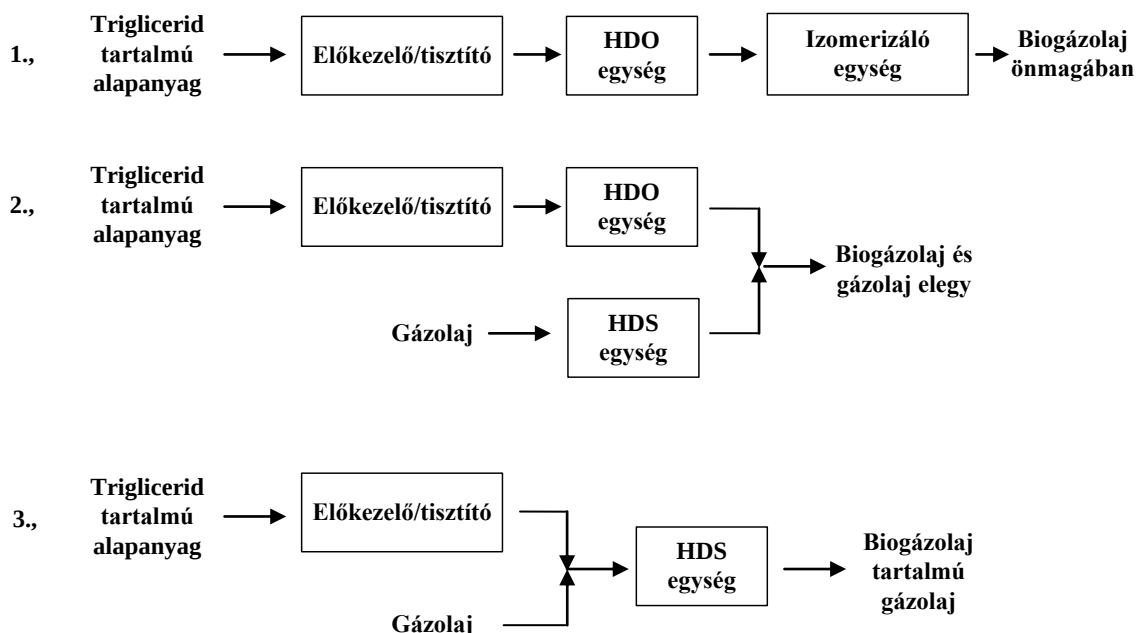
Metanizáció



Végbemehet még metanizáció is mivel a reakciók folyamán képződő CO reagál a hidrogénnel, metánt képezve. Mivel ez a reakció igen exoterm és emellett a hidrogénigénye is nagy, ezért gazdaságossági és biztonságtechnikai megfontolásokból célszerű az átalakítást olyan műveleti paramétereknél végezni, ahol e reakció háttérbe szorul [30].

1.3. Ipari megvalósítási lehetőségek

A trigliceridből történő bio-motorhajtóanyag, pontosabban biogázolaj előállítás technológiai megvalósításának lehetséges módjait mutatja a 15. ábra.



15. Ábra: Biogázolaj előállításának lehetséges technológiai megvalósításai

1. A triglicerid tartalmú alapanyag előkészítés (ülepítés és szűrés) után bekerül a hidrogénező oxigéneltávolító (HDO) egységbe, majd ezután egy izomerizáló egységbe, ahol céltermékké (i-paraffin és n-paraffin eleggyé) vagyis biogázolajjá alakul.

2. A triglicerid tartalmú alapanyagot előkészítés után a HDO egységbe vezetik, ahol végbemegy az oxigéneltávolítás, (a keletkezett n-paraffinokat izomerizálhatják – ezáltal kisebb forráspontú és jobb hidegfolyású tulajdonságokkal rendelkező i-paraffinokat előállítva) majd ezután bekeverik a kéntelenített (HDS) gázolajáramba.

3. A triglicerid tartalmú alapanyagot előkészítés után a nagy kén- és aromástartalmú gázolajáramba keverik, és az így kerül a mély kéntelenítő (HDS) egységbe, ahol lejátszódik a trigliceridek kettőskötéseinek telítése és az oxigéneltávolítási reakciói, míg a gázolaj esetében különböző mértékben végbemegy a kéneltávolítás és aromástelítés. Ezen eljárással egy lépésben állítható elő biogázolaj tartalmú dízelgázolaj.

Mindhárom esetben a HDO/HDS reaktor előtt egy védőreaktor (vagy katalizátorágy) beépítése is célszerű lehet, melyben enyhébb műveleti paraméterek mellett végbemegy a kettőskötések telítése, amivel elkerülhető az alapanyag fő reaktorban történő polimerizálódása.

Összefoglalva, a zöldmezős beruházásokat igénylő biodízel üzemekkel szemben a biogázolaj gyártást már meglévő infrastruktúrára is építhetjük, ami főként hidrogéngyárral rendelkező kőolajfinomítót jelent. Az önálló technológia előnye a motorhajtóanyagba való direkt bekeverhetőség, de ennél is gazdaságosabb, ha már meglévő üzemeket használunk fel. A finomítói hidrogénező technológiákat vizsgálva (a hidrogénezést a kőolajfinomításban heteroatomeltávolításra és aromás telítésre használják kőolajpárlatok esetén) a gázolaj kéntelenítő (HDS) technológia és annak

katalizátorai, műveleti paraméterei megfelelőek lehetnek. Így a HDS üzemben előállíthatunk trigliceridekből biogázolajat, illetve biogázolaj tartalmú dízelgázolajat.

1.4. Biogázolaj előállításának megvalósított és tervezett nagyipari eljárásai

A következőkben a biogázolaj előállításának már megvalósult és tervezett eljárásait foglalom össze. Az itt leírt eljárások szabadalommal védettek.

1.4.1. Növényolaj illetve állati zsiradékok önmagukban történő átalakítása

1.4.1.1. Japán HBD eljárás (tervezett):

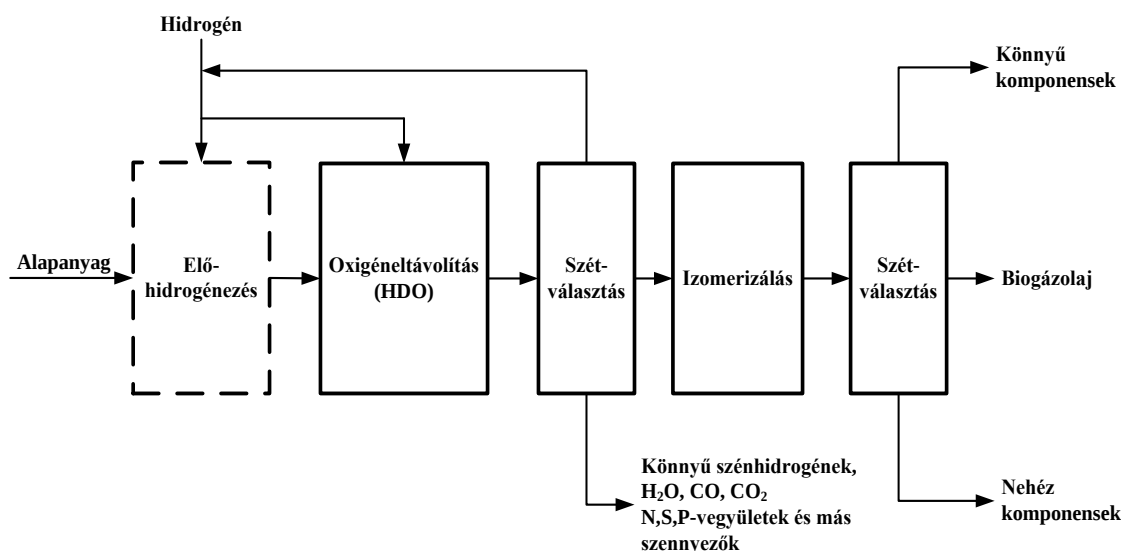
A Japán Nippon Oil vállalat pálmaolaj katalitikus hidrogénezését javasolja motorhajtóanyag céltermék előállítására. Az előállított termék és az eljárás a HBD elnevezést kapta, ami a „Hydrotreated Bio Diesel” azaz a hidrogénezéssel előállított biodízel angolszász rövidítése. A kísérleteket hagyományos finomítói kéntelenítő katalizátorokon (NiMo- illetve CoMo/Al₂O₃, esetleg NiW/Al₂O₃) 240-360°C hőmérsékleten, 60-100 bar nyomáson, 0,5h⁻¹ folyadékterhelésnél végezték. A termékelegy kb. 85% gázolaj forrásponttartományba eső párlatot, 10% vizet és 5% gázokat tartalmazott. A gázolajfrakció nagyrészt C₁₅-C₁₈ n-paraffinokat tartalmazott, míg i-paraffinok jelenlétét csak nyomokban tudták kimutatni. Az eredmények alapján az eljárás nagy konverzióval nagy cetánszámú dízelgázolaj forrásponttartományba eső terméket állít elő. A hidrogénezett pálmaolaj hidegfolyási tulajdonságai lényegesen elmaradtak a dízelgázolaj e tulajdonságaitól, így önmagában nem felel meg Diesel-motorok hajtására, viszont kitűnő dízelgázolaj keverőkomponens lehet [31-34].

1.4.1.2. NExBTL eljárás (megvalósult):

A finn Neste Oil vállalat dolgozta ki. A NExBTL (Biomass to Liquid) eljárás különböző típusú növényolajokat és állati zsiradékokat alakít át jó minőségű Diesel-motor hajtóanyaggá.

Az eljáráshoz felhasználható a már meglévő kőolajfinomítói infrastruktúra. A technológia két fő lépésből áll. Az első lépés a hidrogén jelenlétében történő oxigéneltávolítás, míg a második lépés az izomerizálás.

Alternatív lépésként a technológiában előhidrogénezést is lehet alkalmazni, ahol végbemegy a trigliceridekben lévő kettős kötések telítése, amivel megelőzhetőek, visszaszoríthatóak a kettőskötések jelenlétében lejátszódó mellékreakciók és csökkenthető a kokszképződés (16. ábra). Az előhidrogénezést NiMo illetve CoMo tartalmú alumínium-oxid vagy szilikát hordozós katalizátoron, ellenáramban végzik. Az oxigéneltávolítás katalizátora leggyakrabban NiMo/Al₂O₃. Az izomerizáló lépést megfelelő hordozóra felvitt VIII. mellékcsoporthoz tartozó fémek katalizálják [35-39].

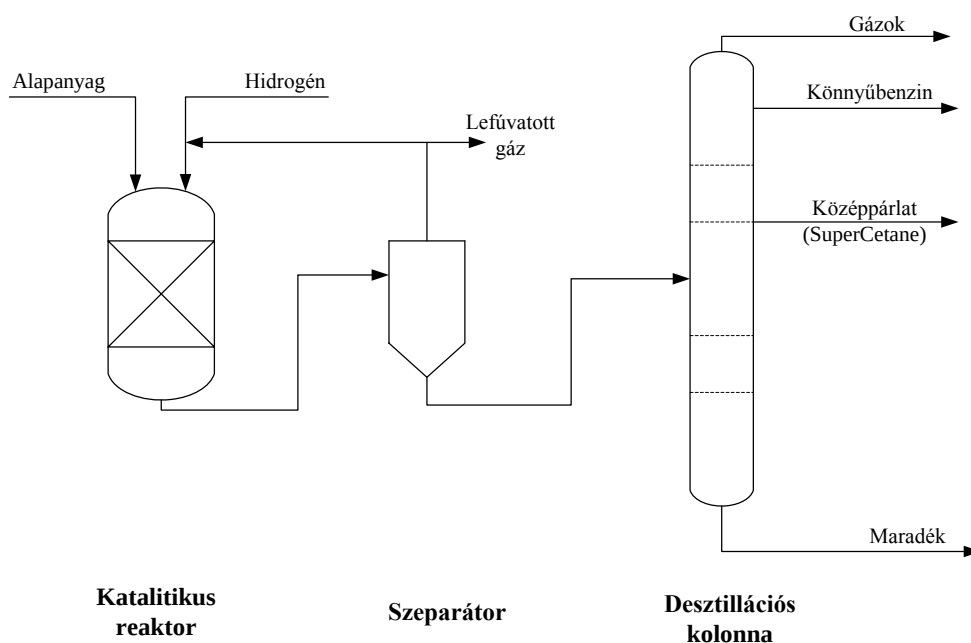


16. Ábra: A NExBTL technológia vázlata

1.4.1.3. „Supercetane” eljárás (tervezett):

A Supercetane eljárás különböző növényolajokból, használt sütóolajokból, állati zsiradékokból és egyéb zsírsavakat tartalmazó nyersanyagokból nagy cetánszámú szénhidrogének előállítására alkalmas. Az eljárásban alkalmazott katalizátorok hagyományos hidrogénező katalizátorok (NiMo, CoMo alumínium-oxid hordozón). A technológia elsődleges termékei gázolaj forrásponztartományba eső n-paraffinok. A céltermék közvetlenül alkalmas Diesel-motorok hajtóanyagának illetve dízelgázolaj keverőkomponensnek.

Az előállított céltermék gazdaságosságát és minőségi jellemzőit tekintve is versenyképes a kőolaj alapú hajtóanyagokkal. A technológia műveleti paraméterei igen széles tartományban mozognak ($T=350-450\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p=50-150\text{ bar}$, $LHSV=0,5-5,0\text{ h}^{-1}$). Az alkalmazott paraméterkombinációk nagymértékben függenek a felhasznált nyersanyagtól (17. ábra) [40-44].



17. Ábra: A Supercetane technológia vázlatos technológiai folyamatábrája

1.4.2.2. *H-Bio eljárás (megvalósult):*

A brazil Petrobras olajcég „H-Bio” eljárásnak nevezte el a különböző növényolajok kőolajfinomítói üzemből, gázolajpárlattal együttesen történő átalakítását. A H-Bio eljárás alapanyaga 1-75% növényolajat, használt sütőolajat vagy állati zsiradékot tartalmazó gázolaj párlat. Az alapanyagok az eljárás során felhasználhatóak szigorú előkezelési eljárás alkalmazása nélkül, csak a szilárd szennyezőket, a vizet és az oldhatatlan sókat kell eltávolítani. Gázolaj alapanyagként alkalmas lehet könnyű-, nehéz- és kokszolói gázolaj, ciklusolaj egyaránt.

A HDT egység katalizátora fém-oxid alumínium-oxid hordozón, amelyet teljesen vagy részlegesen szulfidálnak. A heteroatomeltávolító kísérleteket egy tipikus HDT egység műveleti paramétereinél (állandó 90 bar, $1,0 \text{ h}^{-1}$ LHSV, 800 Nm^3 hidrogén/ m^3 alapanyag) folytatták le. A hőmérsékletet az alapanyag fosszilis komponensének forráspontja alapján változtatták. A különböző mennyiségű növényolajat tartalmazó kőolajfinomítói gázolajpárlat átalakítása során nyert eredményekből megállapították, hogy a növényolajok bekeverése következtében a termékminőség egyértelműen javul. A termékek cetánszáma nő a bekevert növényolaj mennyiségével. Ennek oka, hogy a trigliceridek átalakítása során elsősorban nagy cetánszámú n-paraffinok keletkeznek. A termékek hidegfolyási tulajdonságait főleg az alapanyag gázolajpárlat tulajdonságai határozták meg. A termékek sűrűsége a különböző növényolajok fosszilis alapanyagba való bekeverésével egyértelműen csökkent, míg oxidációs stabilitása jelentősen javult.

A H-Bio eljárással előállított termékek minőségi jellemzői alapján megállapították, hogy a különböző növényolajok átalakítás előtti, fosszilis gázolajáramba való keverése előnyösen hat a nyert termék főbb minőségi jellemzőire elsősorban a cetánszámára [53-59].

2. KÖVETKEZTETÉSEK AZ IRODALMAK FŐBB MEGÁLLAPÍTÁSAI ALAPJÁN

Az előzőekben leírtak alapján megállapítottam, hogy minőségi és gazdaságossági szempontból is a trigliceridekből történő biogázolaj előállítás rendkívül jó lehetőségnek tűnik bio-motorhajtóanyag, illetve bio-keverőkomponens előállítására. A biogázolaj előállításának lehetőségeit taglalva kitűnt, hogy önmagában, illetve keverőkomponensként való előállításához új üzemeknek kell épülniük, míg növényolajok/állati zsiradékok és gázolajáram elegyek kéntelenítő hidrogénezésével a már meglévő finomítói kapacitásokat kihasználva is lehet bio-motorhajtóanyag-dízelgázolaj elegyeket egy lépésben előállítani.

Az eddig ismertett biogázolaj előállító eljárásokban mind kereskedelmi forgalomban kapható, hagyományos hidrogénező, hidrokrakkoló katalizátorokkal - CoMo, NiMo, NiW Al_2O_3 hordozón, szulfidált állapotban - kísérleteztek, illetve az eljárások ilyen katalizátorokkal működnek. A „co-processing” technológia alkalmazásával elérték, hogy minél kevesebb változtatással, azaz beruházási költséggel legyen benne a bio-eredetű alapanyag a hagyományos finomítói anyagáramokban és technológiákban. Ezáltal kis beruházási költséggel tudják biztosítani a direktívák, illetőleg rendeletek által támasztott bio-komponensekre vonatkozó előírásokat.

Az állati zsiradék alapanyag használatával kapcsolatban kevés a kísérleti munka és a tapasztalat. Ennek ellenére a növényolajjal szembeni magasabb telített zsírsavtartalma jelentős előnyt jelent, mert a katalitikus hidrogénezési reakciók során kisebb a H_2 -fogyás és az alapanyag gyantásodási valószínűsége a reaktorban. Kísérleti munkám során ezért célom volt gázolajpárlat és zsiradék elegyek katalitikus

hidrogénezésével jó minőségű, biokomponens-tartalmú dízelgázolaj előállítási lehetőségeinek vizsgálata. Ennek során a rendelkezésemre bocsátott katalizátoron a műveleti paraméterek termékhozamra és termékminőségre gyakorolt hatását tanulmányoztam.

3. KÍSÉRLETI RÉSZ

Dolgozatom e részében a kísérleti munkám célkitűzéseit, a felhasznált alapanyagokat, a kísérleti berendezést és annak üzemeltetési módját ismertetem, majd az előállított termékek tulajdonságainak vizsgálatával kiértékelem a kísérleti eredményeket és azokból levonom következtetéseimet.

3.1. Célkitűzések

Kísérleti munkám célkitűzése különböző avas sertézsírtartalmú (AZs 0%, 20%, 50% és 100%) gázolaj elegyekből katalitikus hidrogénezéssel, nagy hozammal, kedvező minőségi jellemzőkkel (kis kén-, nitrogén-, és aromástartalom, nagy cetánindex, jó hidegoldali tulajdonságok, stb.) rendelkező, Diesel-motorok hajtására alkalmas különböző biogázolaj-tartalmú termékelegyek előállítása volt, a Tanszék által rendelkezésemre bocsátott készülék és katalizátor felhasználásával.

Vizsgáltam a különböző avas sertézsírtartalmú alapanyagok esetén a hőmérsékletnek (300-380°C), a nyomásnak (40-80 bar) a cseppfolyós termékhozamra és -minőségre gyakorolt hatását. A kísérletsorozat során a hidrogén/alapanyag arányt ($600 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$) és a folyadékterhelést ($1,0 \text{ h}^{-1}$ – mivel a kőolajfinomítóknál a gázolaj mély kéntelenítő technológiák $0,5\text{-}1,5 \text{ h}^{-1}$ közötti folyadékterhelésen üzemelnek, és méréseim egy szisztematikus kísérleti tevékenység részét képezték) nem változtattam. A hidrogén/alapanyag térfogatarányt a heteroatomeltávolítás és az aromáshidrogénezés során elméletileg szükséges hidrogénmennyiség alapján választottam meg, kb. 1,3-szoros felesleget számítva. A kísérletek során nyert termékek tulajdonságainak vizsgálatait a gázolajokra vonatkozó magyar szabványban (MSZ EN 590:2009 + A1:2010) megadott vizsgálati módszerek szerint végeztem.

3.2. Felhasznált anyagok

Állati zsiradék alapanyagként megfelelően előkészített, megavasodott (emberi fogyasztásra alkalmatlan), magyar sertézsírt mint agrár-eredetű, triglicerid tartalmú, megújítható nyersanyagot használtam fel. Az alapanyag zsírsavösszetételét gázkromatográfiás elemzéssel állapítottam meg. Az erre vonatkozó adatokat a 6. táblázat, egyéb tulajdonságait pedig a 7. táblázat tartalmazza.

A gázolaj alapanyag orosz kőolajból nyert, MOL Nyrt. által a Tanszék rendelkezésére bocsátott nehézgázolaj volt, amelynek tulajdonságait a többi alapanyag, hulladék zsiradék-gázolaj elegyek tulajdonságaival együtt a 8. táblázatban mutatom be. Mivel 100% sertézsír esetén a kénmentes alapanyag a szulfidált katalizátorról „lemossa” a kén, ezért kénvegyülettel (dimetil-diszulfid) 1000 mg/kg értékre állítottam be az alapanyag kén tartalmát a katalizátor szulfidállapotának megőrzése végett. Elegyek esetén az alapanyag kén tartalmát az alapgázolaj kén tartalma biztosította.

A kísérleteknél felhasznált hidrogént kereskedelmi forgalomban beszerezhető palackokból nyertem.

A kísérleteket egy, az iparban is használt heteroatom-eltávolító, „in-situ” szulfidált fém/hordozó ($\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$) katalizátoron végeztem, amelyet a Tanszék

bocsátott rendelkezésemre. A katalizátor aktiválása bizalmas információk alapján történt, ezért ezt nem közlöm.

6. Táblázat

A felhasznált avas sertézsír alapanyag jellemző zsírsavösszetétele

Zsírsav*	Százalékos mennyiség
C14:0	1,19
C16:0	21,35
C16:1	2,04
C18:0	11,54
C18:1	45,40
C18:2	12,50
C20:0	0,78
C20:1	1,06
C22:0	0,67

*CX:Y, ahol X a zsírsav szénatomszáma, Y a zsírsavban lévő telítetlen kötések száma.

7. Táblázat

Az avas sertézsír fontosabb minőségi jellemzői

Jellemzők	Érték
Sűrűség 15°C-on, g/cm ³	0,919
Kinematikai viszkozitás, 40°C-on, mm ² /s	58,41
Hidegszűrhetőségi határhőmérséklet, °C	kb. 40
Összes aromástartalom, %	0
Kéntartalom, mg/kg	20
Nitrogéntartalom, mg/kg	61
Víztartalom, mg/kg	10200
Szabad zsírsavtartalom, %	0,39

8. Táblázat
Az alapanyagok tulajdonságai

Alapanyag	Gázolaj	20% AZs	50% AZs	100% SeZs + 1000 ppm S (kénvegyülettel)
Sűrűség (15,6°C), g/cm ³	0,8609	0,8725	0,8899	0,9190
Viszkozitás (40°C), mm ² /s	5,14	16,53	33,62	58,40
Savszám, mg KOH/g	0,03	0,18	0,41	0,78
Jódszám, g I ₂ /g	1	14,4	34,5	68
Aromás-tartalom, %	43,24	34,59	21,62	0,00
CFPP**, °C	3	~30	~40	~40
Kéntartalom, mg/kg	5750	4800	3375	1000
Nitrogén-tartalom, mg/kg	228	195	145	61
Lobbanáspont***, °C	79	79	79	*
Kezdő forráspont	215	*	*	*
10 ftf%	284	*	*	*
50 ftf%	318	*	*	*
90 ftf%	346	*	*	*
Végforráspont	365	*	*	*
Cetánindex	51	*	*	*

*nem mérhető, mert a sertészsír termikusan bomlik

**hidegszűrhetőségi határhőmérséklet

***Marcusson-féle nyílttéri

3.3. Kísérleti berendezés

A hidrogénező heterogénkatalitikus kísérletet a Finommechanikai- és Elektronikus Műszergyártó Szövetkezet által gyártott, és a Tanszéken módosított OL-105/1 típusú ikerreaktorral végeztem. Ez a berendezés tartalmaz minden olyan készüléket és gépegyiséget, amely egy ipari katalitikus hidrogénező üzem reaktorkörében megtalálható. A berendezés egyszerűsített elvi folyamatábráját a 19. ábra szemlélteti, az ábra jelöléseit a 9. táblázat tartalmazza.

A kísérletek lefolytatásához szükséges hidrogént (és a reaktor indításához szükséges nitrogént) palacktárolóban elhelyezett, megfelelő nyomásszintű hidrogénpalackok (nitrogénpalackok) biztosították, amelyek fajtánként külön-külön egy-egy gyújtócsőre csatlakoznak.

Az innen érkező hidrogén (nitrogén) vezetékrendszeren jut el a kísérleti csarnokba, majd elzárószelepen (V-1), illetőleg szabályozószelepen (V-2) át kerül a reaktorrendszerbe. A palackok nyomását egy 250 bar méréshatárú Bourdon-csöves manométer (PI1) jelzi. A hidrogéngáz esetleges oxigéntartalmának (max. 3 tf%) vízzé történő átalakítására saválló acélból készült edényben (1) levő Pd/Al₂O₃ katalizátor szolgált. A hidrogén (nitrogén) víztartalmának és/vagy az oxigénátalakításkor képződött víznek a megkötése a LINDE-4A molekulaszitával töltött edényben (2) történt. Az előkészített gáz nyomását egy elzárószelep (V-3) után elhelyezett 100 bar méréshatárú manométerrel (PI2) mértem.

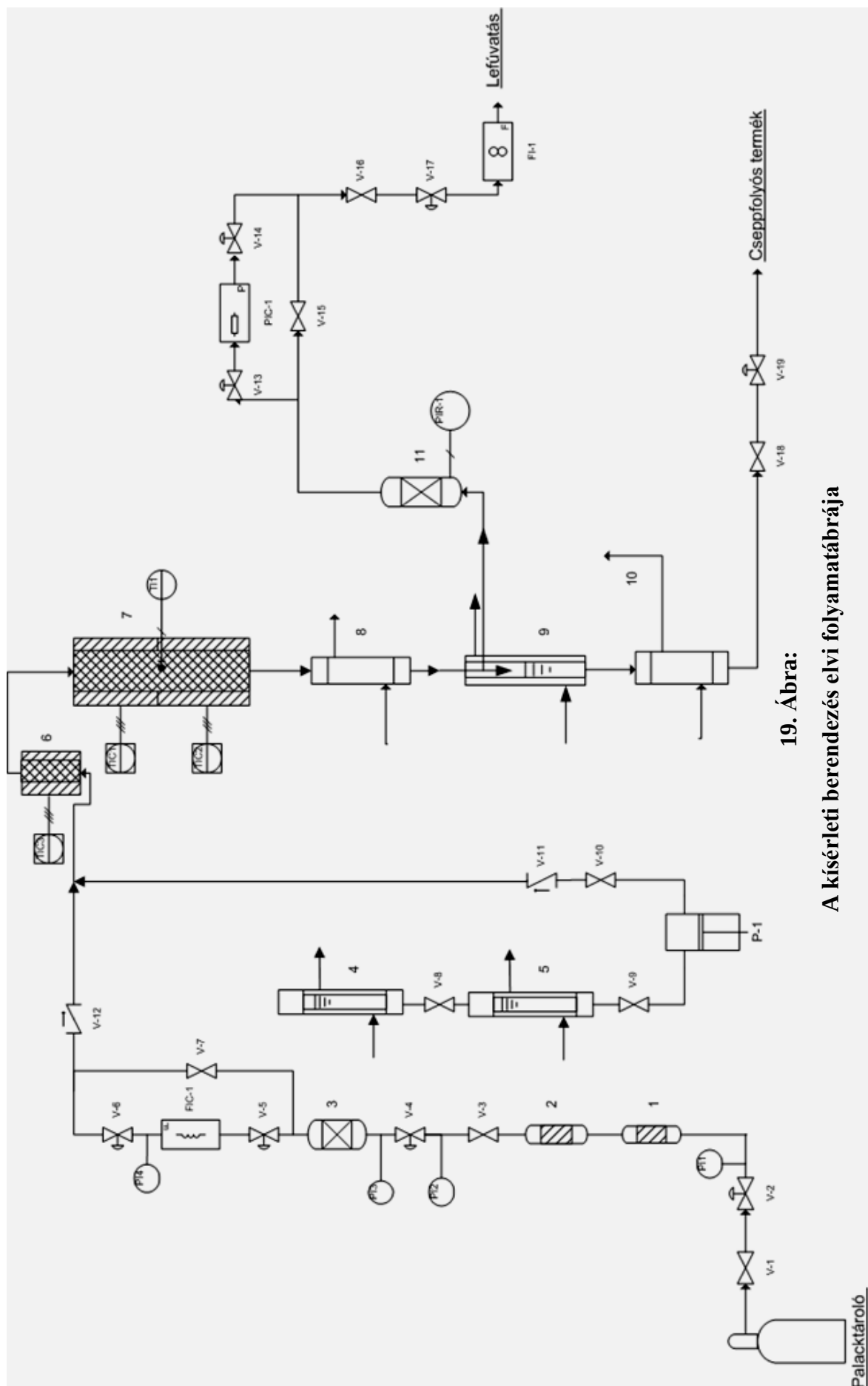
A hidrogén (nitrogén) egy szabályozószelepen (V-4), egy újabb 100 bar méréshatárú nyomásmérőn (PI3), egy gázszűrőn (3) áramlik át. A gázszűrőből kilépő gáz a V-5 szelepen át az FIC-1 jelű Brooks típusú áramlásmennyiség mérő/szabályozó készüléken halad keresztül. Ez alkalmas a reaktorba belépő gáz mennyiségének szabályozására, illetve a készüléken áthaladó gáz mennyiségének kijelzésére. A szabályozóból kilépő gáz nyomását a PI4 jelű manométerrel mértem. Ezután a gáz a V-6 jelű szelepen és a V-12 jelű visszacsapó-szelepen keresztül jut a keveredési ponthoz. 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 tároló bürettából (4) elzárószelepen (V-8) keresztül jutott a szintén termosztált adagoló bürettába (5). Innen a folyadék egy elzárószelepen (V-9) át a dugattyús szivattyú (P-1) szívóoldalához kerül. A szivattyú (P-1) a folyadékot egy elzárószelepen (V-10) és egy visszacsapó szelepen (V-11) keresztül juttatja a keveredési ponthoz. Az alapanyag és a hidrogén ezután az előmelegítőbe (6) kerül, majd továbbhaladva a reaktorba (7) jut, ahol a kémiai reakció végbemegy. Az előmelegítő, illetve a reaktor hőmérsékletét HAGA KD 48 típusú hőmérséklet mérő/szabályozó egységek (TIC1-3) segítségével állítottam be. A katalizátorágy hossza mentén 3 helyen mértem a hőmérsékletet (TIC1-3). A reaktorból távozó termékelegy egy hűtőn (8) keresztül a szeparátorba (9) kerül. Ebben a reaktor gőzállapotú termékei kondenzálódnak és megtörténik a cseppfolyós termék és az alacsony forráspontú gázok (hidrogén, könnyű hidrokrakktermékek) elválasztása. A cseppfolyós terméket további hűtőn (10), elzáró (V-18)- és szabályozó (V-19) szelepen keresztül vettem el. A hűtők és a szeparátor hűtése csapvízzel történik.

9. táblázat

A 19. ábra jelölés magyarázata:

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



19. Ábra:

A kísérleti berendezés elvi folyamatábrája

A szeparátorból kilépő gáz egy szűrőn (11) áramlik keresztül, amelyhez egy nyomásmérő/regisztráló (PIR-1) csatlakozik. A szűrőből kilépő gáz a V-13 jelű szelepen át egy Brooks típusú nyomásmérő/szabályozó (PIC-1) műszeren halad át, amely alkalmas a reaktorrendszer nyomásának szabályozására, illetve a szeparátor/gázszűrő utáni rendszernyomás mérésére. A szabályozó kiiktatása a megkerülő vezetékbe épített V-15 jelű szelep nyitásával lehetséges, a V-13, V-14 jelű szelepek zárt állása mellett. A készülékből kilépő gázt egy szabályozószelepen (V-14) és egy elzárószelepen (V-16) átvezetve a V-17 jelű szabályozó szelepen keresztül expandáltattuk. A V-17 jelű szelepből kilépő gázt vizes gázórán (FI-1) vezettem át, amellyel mértem a lefűtatott gáz mennyiségét.

3.4. A kísérletek lefolytatásának módja

A kísérleteket folyamatos üzemmódban végeztük. Az alapanyagot az alapanyagtartályban $60 \pm 1^\circ\text{C}$ -ra melegítettük elő és tápláltuk a reaktorba, az előmelegített csővezetéseken és a szivattyúfejen keresztül. A kísérletek során teljes gázlefűtatást alkalmaztunk. A reaktor utáni szeparátor hőmérsékletét $60 \pm 1^\circ\text{C}$ -on tartottuk. A katalizátor 80 cm^3 helyet foglalt el.

A kísérletek során a mérendő adatokat 1/4 óránként jegyeztük fel. A műveleti paramétereket a következő pontossággal tartottuk:

- hőmérséklet: $\pm 1^\circ\text{C}$
- nyomás: $\pm 0,2 \text{ bar}$
- folyadékbetáplálás sebessége: $\pm 1 \text{ cm}^3/\text{óra}$
- betáplált gáz mennyisége: $\pm 0,5 \text{ dm}^3/\text{óra}$.

Egy-egy kísérletet csak akkor kezdtünk meg, ha a rendszer állapota állandósult. A berendezésben uralkodó állapotot akkor tekintettünk állandósultnak, ha az egyes mérési paraméterek értékei 3-5 órán át már csak az előbb felsorolt határokon belül változtak, és a termékelegy hozama és egy jellemző tulajdonsága már csak a technológiai mérés és az analitikai vizsgálat együttes hibahatárán belül változott.

Mindegyik hőmérsékleten végeztünk egy-egy visszamérést, amellyel a katalizátor aktivitásának állandóságáról győződünk meg. Ezen visszamérések alapján megállapítottam, hogy a katalizátor aktivitása, a mérések folyamán gyakorlatilag nem változott.

3.5. A kísérleti eredmények

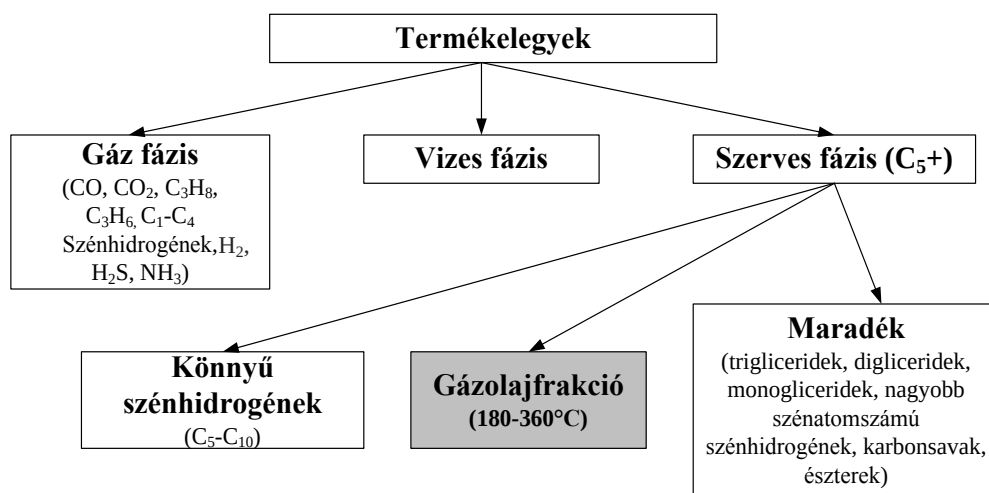
A kísérletek elvégzése után értékeltem a műveleti paramétereknek a termékek hozamára és minőségére gyakorolt hatását. A céltermék frakciók minősítését az érvényes dízelgázolaj szabvány által előírt módszerekkel és nagyhőmérsékletű gázkromatográfiával végeztem.

A következőkben a termékek főbb minőségi jellemzőinek változását a hőmérséklet, a nyomás és az alapanyag avas sertészsír tartalmának függvényében külön-külön alfejezetekben tárgyalom.

3.5.1. A termékhozamok vizsgálata

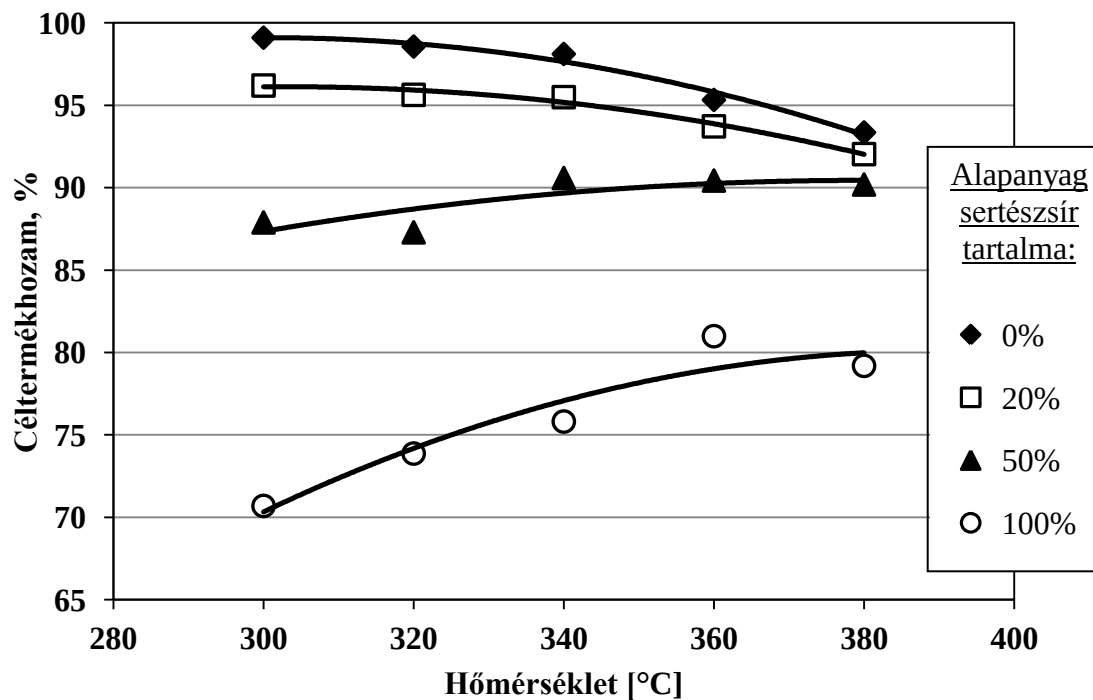
A termékelegy célfrakciókra való bontását a 20. ábra szerint végeztem. A kísérletek folyamán a nagylaboratóriumi berendezés szeparátor egységében a termékelegyet gáz- és cseppfolyós (szobahőmérsékleten esetleg szilárd) fázisra

bontottuk szét. A lefúvatott gáz mintavételezésével és gázkromatográfiás vizsgálatával ebben a dolgozatban nem foglalkozok. A kapott folyékony termékelegyből a vizet választótölcséres ülepítéssel választottam el a szerves fázistól. Ezután 180°C-ig történő desztillációval elválasztottam a könnyű, C₅-C₉ szénhidrogén terméket, melynek mennyisége minden mérési pont esetén elhanyagolhatónak bizonyult. Az atmoszférikus desztilláció fenéktermékéből további feldolgozás során vákuum-desztillációval elválasztottam a gázolaj forrásponttartományába eső célterméket (C₁₁-C₂₂ szénhidrogének 360°C-ig) a vákuummaradéktól, és így meghatároztam a termékek a betáplált alapanyag mennyiségére vonatkoztatott gázolaj forrásponttartományba eső részének és a maradéknak a hozamát.

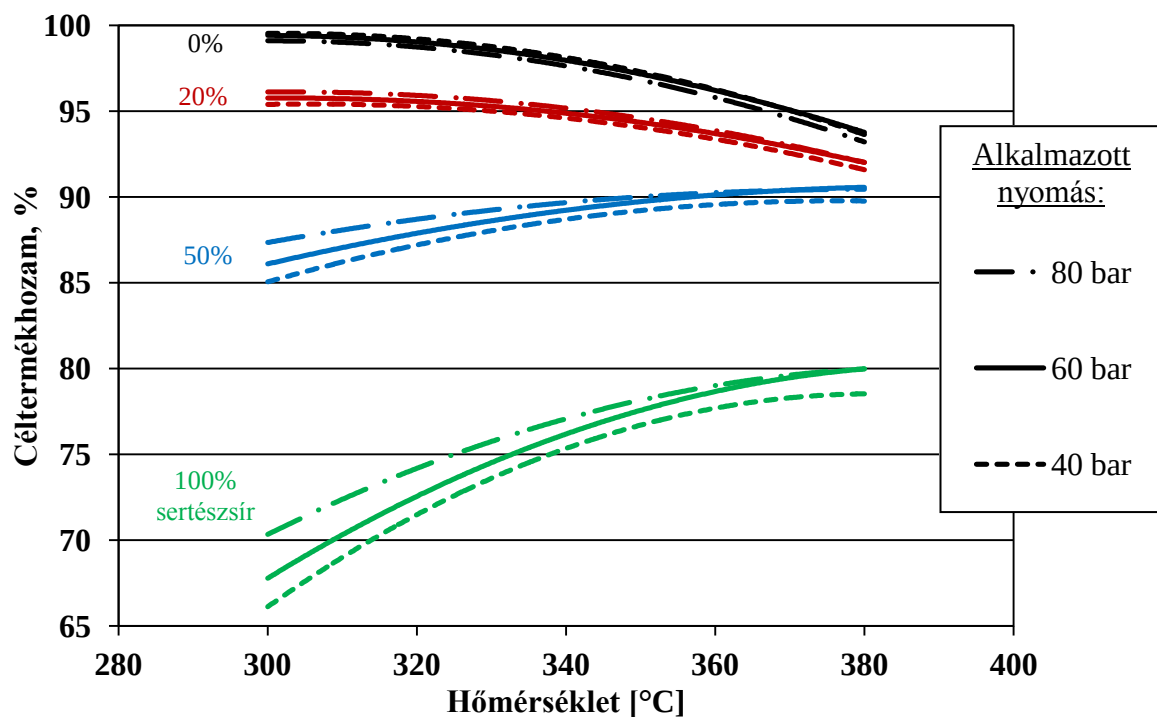


20. Ábra: A termékek frakciókra bontásának elvi vázlata

A 21. ábra a céltermék gázolaj hozamát szemlélteti 80 bar nyomás alkalmazása mellett a sertézsír-tartalom, illetve a hőmérséklet függvényében. A céltermék hozamának hőmérséklettel való növekedése az alapanyag triglicerid tartalmának egyre nagyobb mértékű átalakulására utal. Tiszta gázolaj alapanyag esetében a műveleti paraméterek szigorodásával a céltermékek hozama csökkent a katalizátor hőmérséklettel növekvő hidrokrakkoló aktivitása miatt. A legnagyobb AZs tartalmú elegy esetében viszont megfigyelhető, hogy a triglicerid átalakulása 350-360°C-tól már közel teljes volt, így a hőmérséklet további növelésével már csak főleg a gázolaj hidrogénezési reakciók (hidrokrakkolódás) miatt változott a céltermék hozama. A 22. ábra a 21. ábra kiegészítése alacsonyabb nyomás alkalmazása mellett kapott értékekkel. Látható, hogy zsiradék bekeverésekor a szigorúbb nyomásérték néhány százalékkal növeli a céltermék frakció hozamát. Ez azt jelenti, hogy a magasabb nyomás kedvez a heteroatom eltávolító reakcióknak. De az is látható, hogy a legszigorúbb paramétereknél (380°C, 80 bar) a krakkolódás, mint mellékreakció visszaszorítja ezt a hatást.



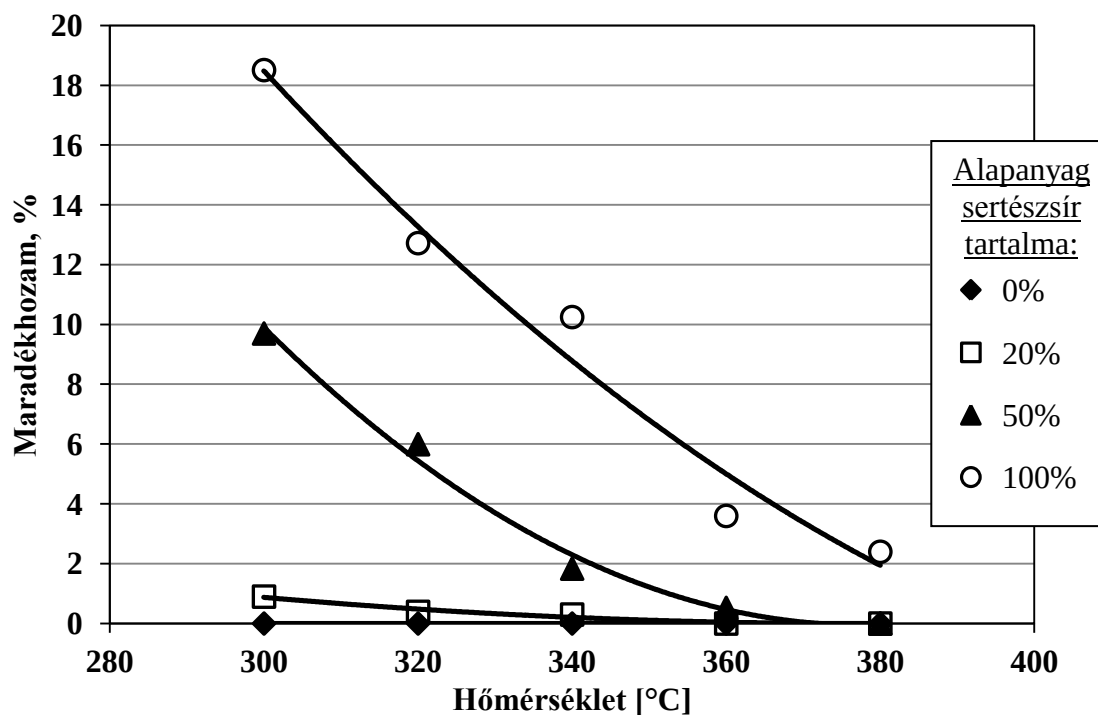
21. Ábra: Gázolaj forrásponttartományba (180-360 °C) eső céltermékek hozama 80 bar nyomáson a hőmérséklet és a triglicerid tartalom függvényében



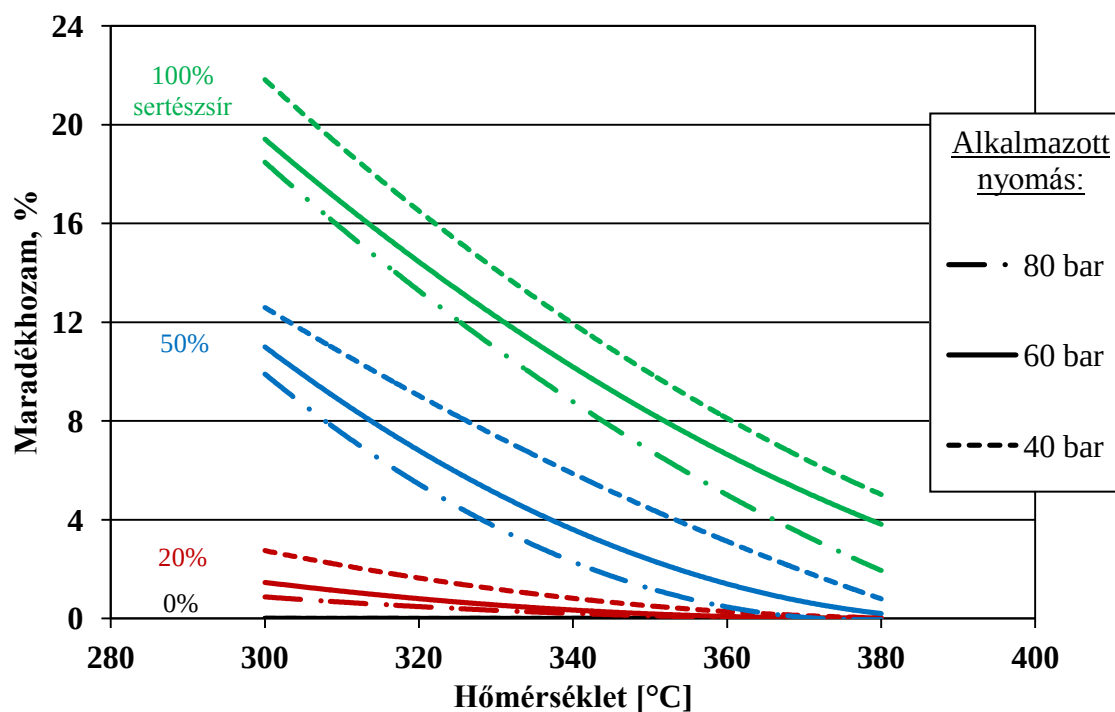
22. Ábra: Gázolaj forrásponttartományba (180-360 °C) eső céltermékek hozama 40-80 bar nyomáson a hőmérséklet és a triglicerid tartalom függvényében

A maradékhozam (23-24. ábrák) hőmérséklet növelésével történő csökkenése ugyan úgy, mint a céltermék hozamának (21-22. ábrák) hőmérséklettel való növekedése, az alapanyag triglicerid tartalmának egyre nagyobb mértékű átalakulására

utal. A nyomástartományokat megvizsgálva kijelenthető, hogy a katalizátor 80 bar-on a legaktívabb. Ekkor a legnagyobb a céltermék- és legkisebb a maradék hozam.



23. Ábra: Maradékhozam 80 bar nyomáson a hőmérséklet és a triglicerid tartalom függvényében

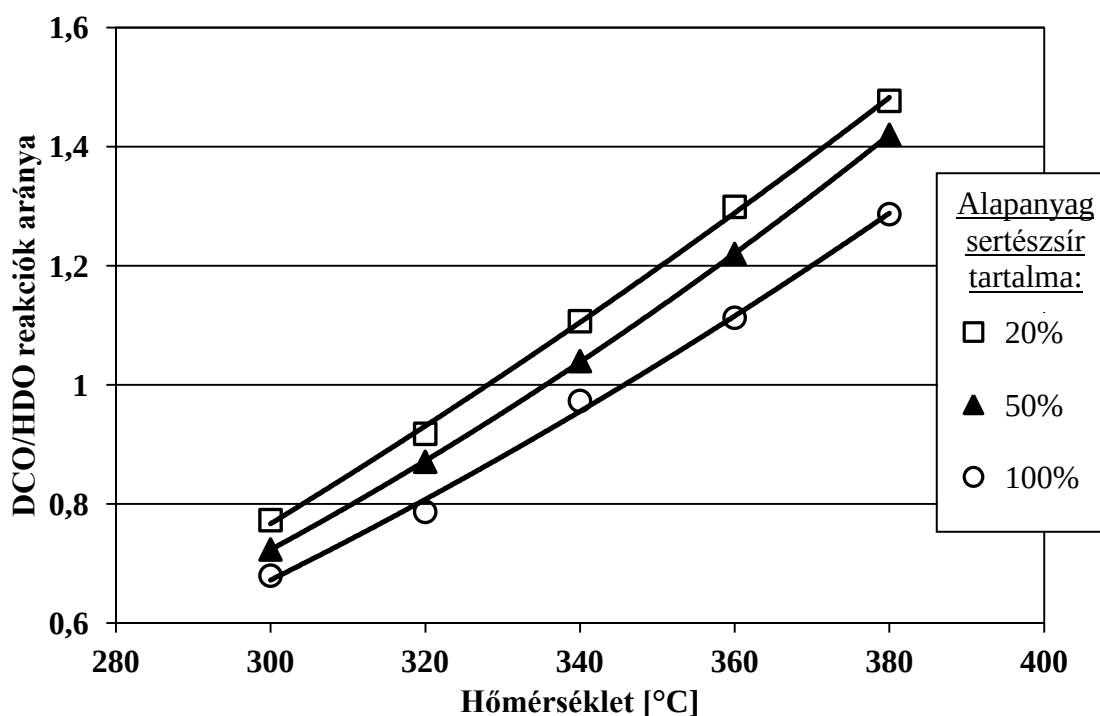


24. Ábra: Maradékhozam 40-80 bar nyomáson a hőmérséklet és a triglicerid tartalom függvényében

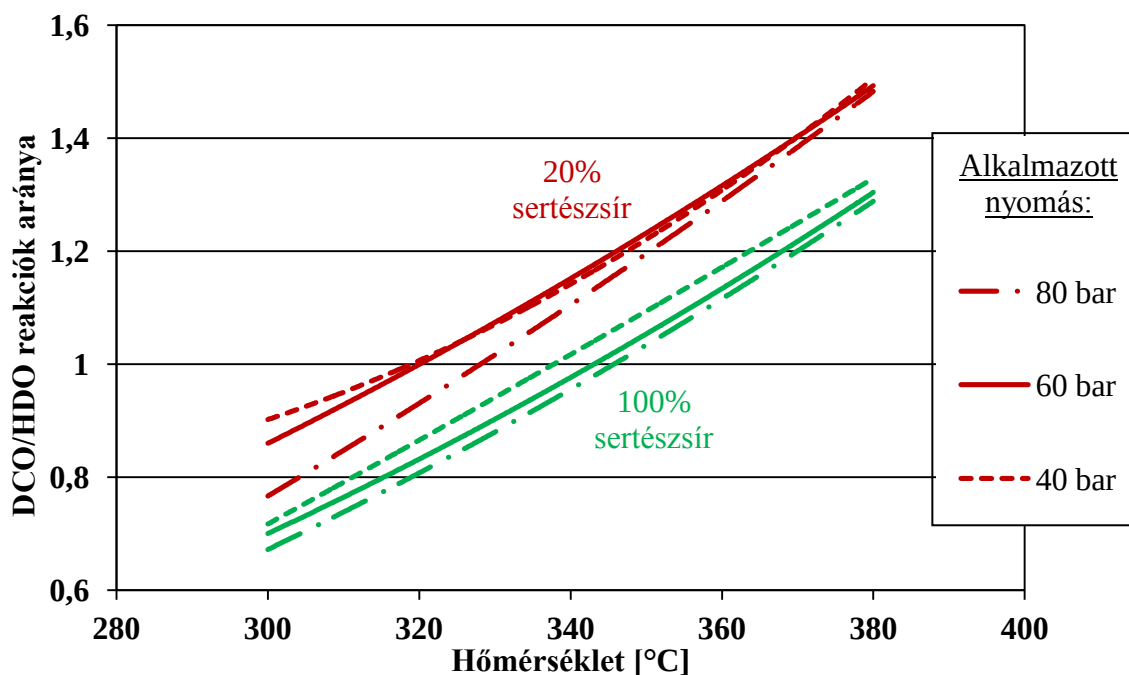
Mint láttuk, az avas sertézsír bekeverésekor minden esetben kisebb céltermék hozamot értünk el, mint tiszta gázolaj alapanyagból nyert termékek esetében. Ennek oka az, hogy a trigliceridek átalakulása közben a gázolaj forrásponttartományba eső paraffinok mellett jelentős mennyiségű gőz- és gáztermék (víz, propán, CO és CO₂) is keletkezik.

3.5.2. Lejátszódó reakciók arányának vizsgálata

A 25-26. ábrák a különböző oxigéntávolító reakciók lejátszódásáról és egymáshoz való viszonyáról adnak felvilágosítást. A természetes, és így páros szénatomszámú zsírsavakat tartalmazó trigliceridek oxigéntávolítása során a hidrogénező oxigéntávolító reakció (HDO) lejátszódása során vízkilépés közben keletkeznek az eredeti zsírsavlánccal megegyező szénatomszámú paraffinok, míg a dekarboxilező-dekarbonilező (DCO) reakciókban az eredeti zsírsav szénatomszámánál egyel kisebb szénatomszámú paraffinok képződnek. A 25-26. ábrákon megfigyelhető, hogy a hőmérséklet növelésével a DCO reakciók kerülnek előtérbe a HDO reakció rovására az alkalmazott szulfid állapotú NiMo/Al₂O₃ katalizátor esetében. Ez az arány egyre nagyobb mértékben tolódik el a DCO reakciók felé. A nyomásnövelés (26. ábra) kis mértékben a HDO reakcióknak kedvez, hiszen megnöveltük a hidrogén parciális nyomását.



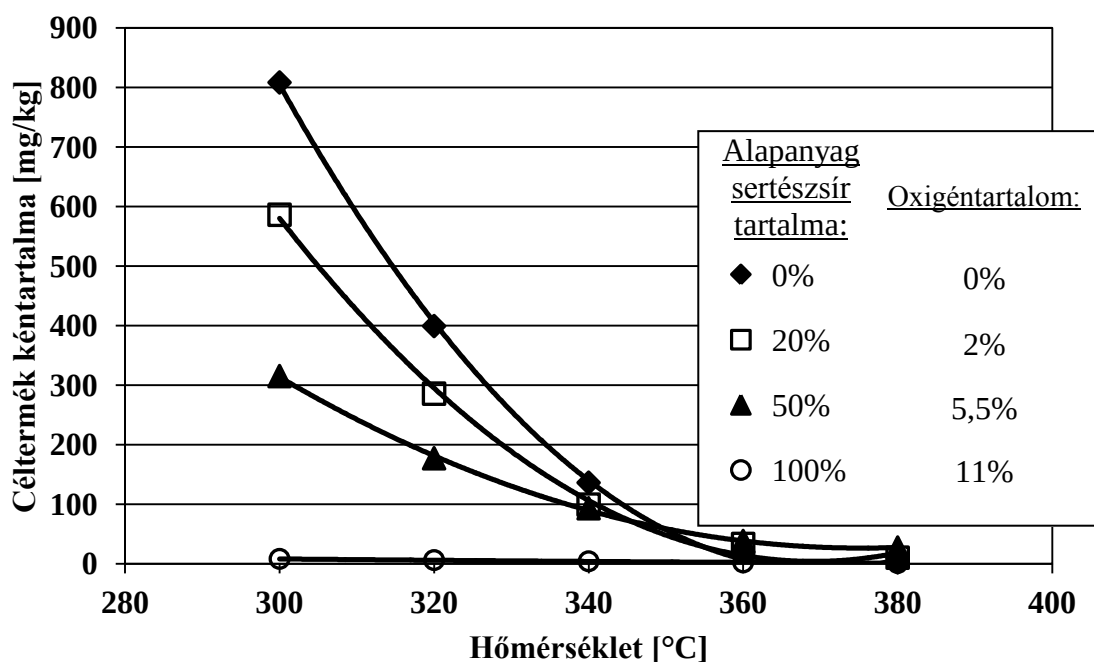
25. Ábra: DCO/HDO arány 80 bar nyomáson a hőmérséklet és a triglicerid tartalom függvényében



26. Ábra: DCO/HDO arány 40-80 bar nyomáson a hőmérséklet és a triglicerid tartalom függvényében

3.5.3. Cétermék frakciók minőségi vizsgálata

A 10 mg/kg alatti kéntartalom előírás a dízelgázolaj szabvány egyik legfontosabb pontja mind környezetvédelmi (savas esők kialakulása), mind alkalmazástechnikai (utóátalakító kat. védelme) tekintetben. A 27. ábra jól szemlélteti, hogy a NiMo/Al₂O₃ katalizátoron tiszta avas sertészsír, illetve elegy alapanyagok használata esetén a kéntartalom nem csökken olyan mértékben, mint tiszta gázolaj alapanyag használatakor.

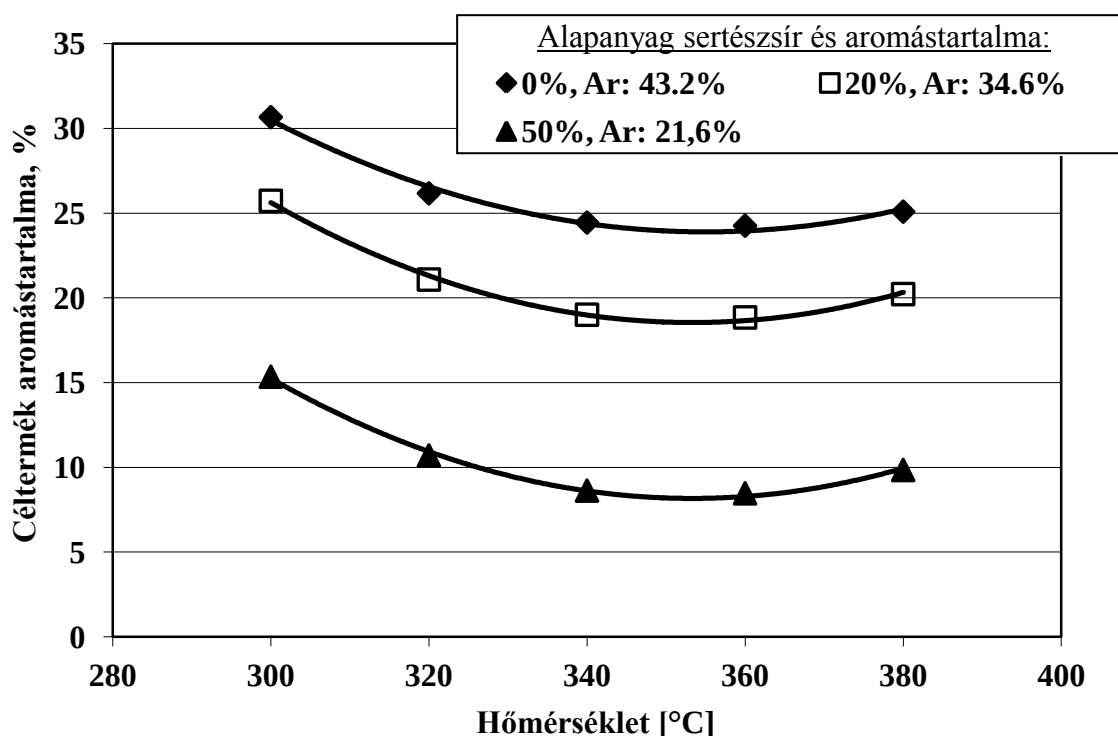


27. Ábra: Cétermék kéntartalmának változása a hőmérséklet és a triglicerid-tartalom függvényében (p: 80 bar)

Ez érthető, hiszen a „hígító hatású” avas sertézsír nagyon kis kéntartalma (20 mg/kg) miatt alacsonyabb hőmérsékleten (300-340°C) az elegy alapanyag esetén nyert termékek kéntartalma kisebb, mint tiszta gázolajból előállítottaké.

A kéntelenítés kedvező hőmérséklettartománya a 350-380°C. Avas sertézsír és kéntartalmú gázolaj elegy alapanyag esetében a kéntelenítő aktivitás elmaradt a tiszta gázolaj alapanyaggal végzett kísérletekhez képest. A végtermékek kéntartalma nagyobb volt (a legszigorúbb műveleti paraméterek esetén is 27 mg/kg). Ennek okai, hogy az avas sertézsír tartalommal jelentősen megnövekedett az oxigéntartalom (5,5% és 11%) és a heteroatom eltávolítás (mind a kén-, mind a nitrogén- és mind az oxigéneltávolítás) a katalizátor azonos fémszulfid helyein megy végbe. Ezért az oxigéneltávolító, a nitrogén- és kéntartalom eltávolító reakciók egymással versenyeznek a katalizátor aktív helyeiért.

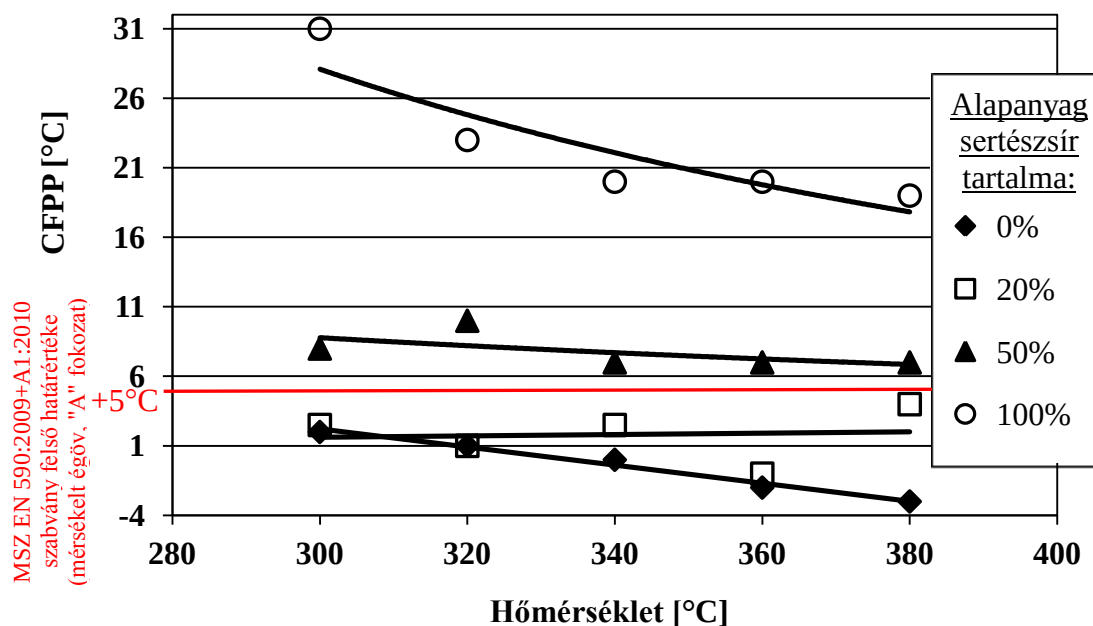
A korszerű dízelgázolajok előállításának elengedhetetlen feltétele a részleges aromástelítés is. A gázolajpárlatok aromástartalmának csökkentése a szabványos előírásokon túl más szempontokból is fontos. Az aromástartalom csökkentésével javul a gázolaj égése, így csökken a motorok emissziója, különösen a részecske-kibocsátás. Ezen kívül az alapanyag aromástartalma nagymértékben befolyásolja a kéntelenítési hatásfokot is, mert a nagyobb, többgyűrűs aromás molekulák tartalmazzák a legnehezebben eltávolítható heteroatomokat. NiMo/Al₂O₃ katalizátor esetében 300°C hőmérsékleten és felette is végbement az aromás vegyületek jelentős mértékű telítése (hidrogénezése) (28. ábra). Ez a katalizátor hőmérséklettel növekvő, egyre nagyobb mértékű hidrogénező aktivitását mutatja. A hőmérséklet növelésének hatására 350°C felett azonban – az exoterm aromástelítési reakciók miatt bekövetkező termodinamikai gátlás következtében – az aromástelítés mértéke csökkent.



28. Ábra: Cétermék aromástartalmának változása a hőmérséklet és a triglicerid tartalom függvényében (p: 80 bar)

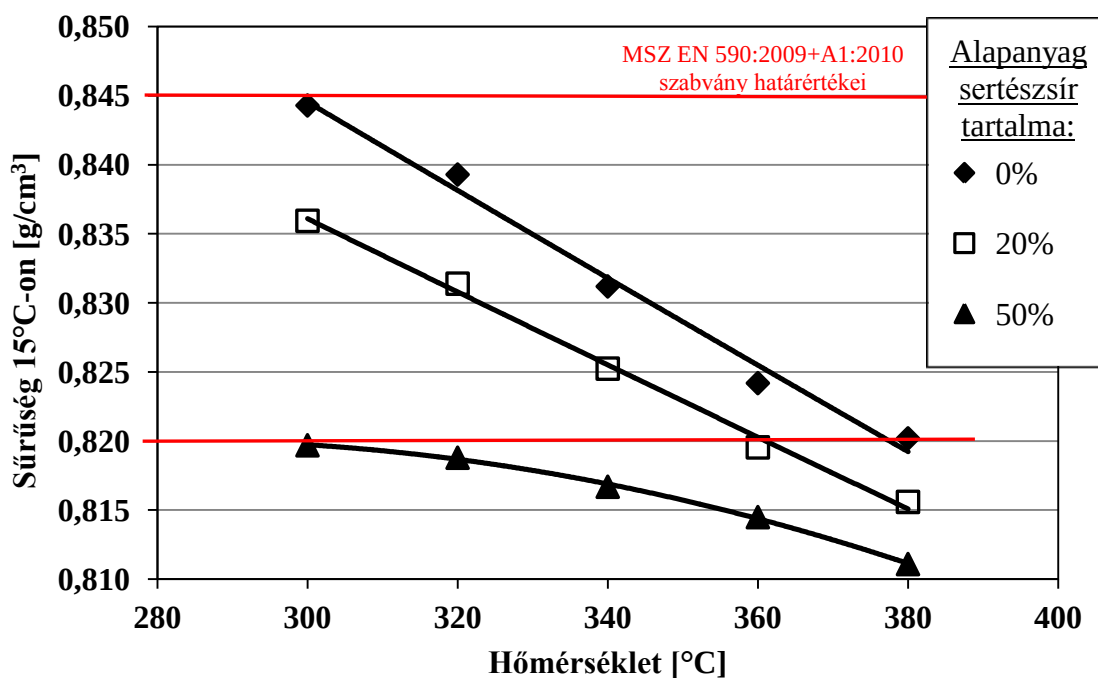
Igen fontos alkalmazástechnikai jellemző a hidegszűrhetőségi határhőmérséklet, azaz a CFPP (Cold Filter Plugging Point). A szabvány erre vonatkozó része különböző

égővekben különböző évszakoknak megfelelő osztályokba sorolja a dízelgázolajokat. A mérséklet égőben nyáron elegendő, ha „A fokozatú” (CFPP=+5°C) dízelgázolajokat forgalmaznak, míg télen már „F fokozatú” (CFPP=-20°C) követelményre van szükség. A 29. ábrán mutatom be, hogy a 100% AZs-ból előállított biogázolaj az alkalmazhatósági követelmények kritériuma alá nem fér be, ezért ezen termékek további vizsgálati eredményeit nem mutatom be. Az 50%-os elegy alapanyagból gyártott termékek CFPP értéke is csak „elfogadható”, mert fölülről közelíti a legfeljebb 5°C-os értéket, ami CFPP-csökkentő adalék hozzáadásával javítható. A vizsgálatból megállapítható, hogy a trigliceridekből keletkezett nagy mennyiségű n-paraffin negatív hatással van a termék hidegfolyási tulajdonságaira (nő a CFPP értéke).



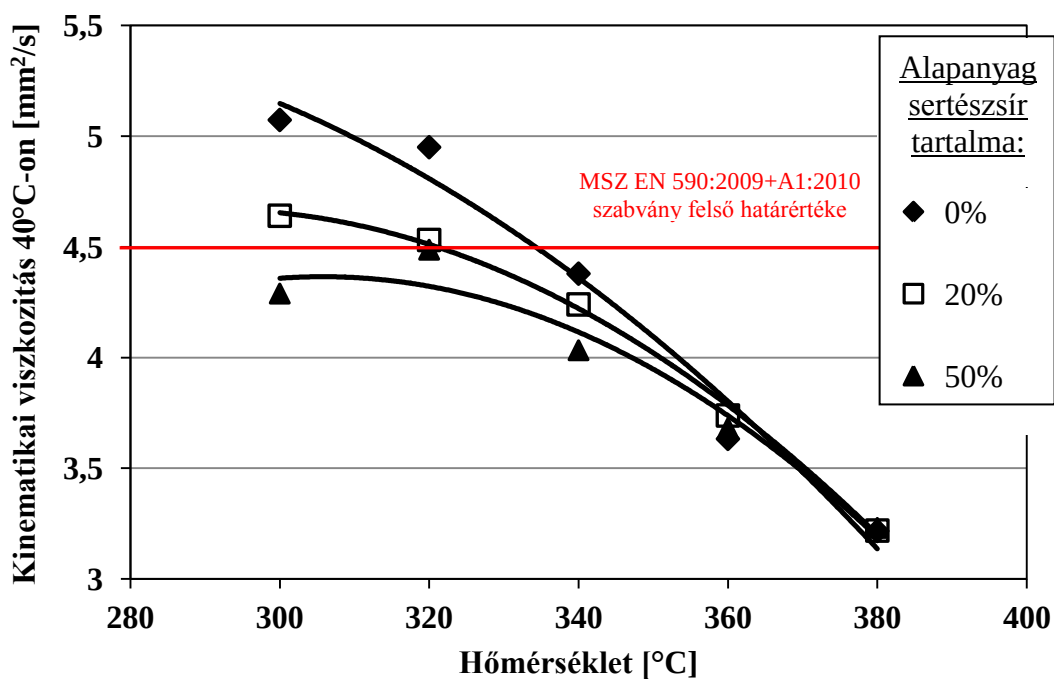
29. Ábra: Cétermék CFPP értékének változása a hőmérséklet és a triglicerid tartalom függvényében (p: 80 bar)

Kőolajfinomítói technológiák közül különösen nyereségesek az anyagáramok sűrűségét csökkentő folyamatok, hiszen a fő termékeket, mint például a dízelgázolajat térfogati egységekben forgalmazzák. Ezért a sűrűség mérésével is fontos foglalkozni. A 30. ábrán feltüntettem a cétermék sűrűség értékeit. Látható, hogy minél magasabb hőmérsékleten végezzük a hidrogénezést, annál kisebb lesz a termék sűrűsége, ami gazdaságosság szempontjából előnyösebb terméket jelent. Ez is a magasabb hőmérsékleten fellépő intenzívebb krakkreakciókkal és a trigliceridek átalakulásával magyarázható. Megállapítható, hogy a szabványban előírt értékeket (820-845 kg/m³) jól megközelítjük, az eltérések a végtermék keverésénél korrigálhatóak. Ez azt jelenti, hogy a végtermék dízelgázolajat különböző finomítói gázolaj áramokból lehet kikeverni. Ezáltal egy szabványba nem illeszkedő gázolajat is fel tudunk használni, ha egy másik gázolajárammal a szabványnak megfelelően tudjuk finomítani a minőségi jellemzőket.



30. Ábra: Cétermék sűrűségének változása a hőmérséklet és a triglicerid tartalom függvényében (p: 80 bar)

Az elegy alapanyagokból előállított cétermékek 40°C-on mért kinematikai viszkozitás értékei az alapanyag gázolajokhoz képest kismértékben javultak, és a szabvány által megadott határértékek (2,00-4,50 mm²/s) közé esnek. A mért folyási tulajdonságokat a 31. ábra mutatja be.



31. Ábra: Cétermék 40 °C-on mért kinematikai viszkozitásának változása a hőmérséklet és a triglicerid tartalom függvényében (p: 80 bar)

4. ÖSSZEFOGLALÁS

Dolgozatom irodalmi részében vázlatosan szemléltettem az egyes országok, régiók (köztük az Európai Unió) kőolajfüggőségét és a függőség csökkentését célzó bio-eredetű motorhajtóanyagok előállítására irányuló kutatások létjogosultságát. Tárgyaltam a hulladék zsiradék alapú motorhajtóanyag keverőkomponensek előállítására szolgáló heterogénkatalitikus hidrogénező kémiai technológiákat és a kutatások hajtóereit. Ezen kívül felvázoltam a hulladék zsiradékok biogázolaj (i- és n-paraffinok elegye) alapanyag célú előkezelését.

Kísérleti munkám során avas sertészsír mint agrár-eredetű, triglicerid tartalmú megújítható nyersanyag biogázolajjá történő átalakításának lehetőségét vizsgáltam szulfid állapotú $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátoron.

Megállapítottam, hogy a triglicerid átalakulás a legszigorúbb műveleti paramétereken gyakorlatilag teljes mértékben végbement és a katalizátor aktivitása a mérések folyamán nem változott.

A szulfidált $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátoron előállított termékek kéntartalma tiszta avas sertészsír alapanyag esetében megfelelt az érvényes szabványban előírt kisebb, mint 10 mg/kg értéknek még a legenyhébb műveleti hőmérséklet esetében is (8 mg/kg; T: 300°C, p: 80 bar, LHSV: 1,0 h⁻¹, H₂/HC: 600 Nm³/m³). 20% triglicerid tartalmú alapanyag esetén nyert céltermék frakciók kéntartalma a legszigorúbb műveleti hőmérséklet (380°C) mellett szintén megfelelt a szabványnak (9 mg/kg). 50%-os elegy esetében a kéntelenítési hatásfok csökkenése miatt a legszigorúbb műveleti paraméterek esetén is csak 27 mg/kg-ra csökkent a céltermék frakció kéntartalma.

Összefoglalva megállapítottam, hogy a szulfidált $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátoron és a vizsgált legszigorúbb műveleti paraméterek (T: 380°C, p: 80 bar, LHSV: 1,0 h⁻¹, H₂/HC: 600 Nm³/m³) alkalmazásával nagy hozam (92%) és közel teljes triglicerid konverzió érhető el 20% avas sertészsír alapanyag esetében.

Az előállított céltermékek kitűnő dízelgázolaj bio-keverőkomponensek lehetnek kiemelkedően magas cetánszámuk (tiszta avas zsír alapanyag esetén: kb. 90 egység, míg 50% avas sertészsír tartalmú alapanyag esetén: kb. 75%) és alacsony aromás-, kén- és nitrogéntartalmuk miatt.

A termékek hidegfolyási tulajdonságai tovább javíthatóak például izomerizáló katalitikus normálpáráffin-átalakítással, majd adalékolással. Ezáltal az érvényes dízelgázolaj szabványnak teljes mértékben megfelelő, kiváló minőségű bio-motorhajtóanyag illetve bio-eredetű motorhajtóanyag keverő komponenst tartalmazó Diesel-motorhajtóanyag állítható elő.

A technológia működőképességére alapozva célnak tűzhető ki, hogy újabb kutatásokkal a szennyezettebb hulladék zsiradékok motorhajtóanyag célú feldolgozása valósuljon meg.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Köszönettel tartozom témavezetőmnek, Dr. Hancsók Jenő professzor úrnak és konzulensemnek, Baladincz Péter okleveles vegyészmérnök úrnak a munkámban nyújtott segítségért, támogatásért. Külön köszönettel tartozom Eller Zoltán és Solymosi Péter PhD hallgatóknak hasznos tanácsaikért.

Köszönettel tartozom a Szénhidrogénipari Vegyészmérnök-utánpótlásért Alapítványnak a kutatás támogatásáért.

Veszprém, 2012. április 2.

.....

Ludányi András

IRODALOMJEGYZÉK:

1. Hancsók, J., Magyar, J., Baladincz, J.: „Mobilitás (szárazföldön) és környezet – a fenntartható fejlődés alappillérei. *A sorozat bevezetője*”, Magyar Kémikusok Lapja, **2005**, 60(3), 95.
2. OPEC: Taxes on Oil, http://www.opec.org/opec_web/en/data_graphs/333.htm, „Who gets what from a litre of oil in **2010?**”
3. Hancsók, J.: „A mobilitás és a környezet kapcsolatrendszere”, Magyar Kémikusok Lapja, **2005**, 60(3), 96-100.
4. European Commission, Eurostat: „Panorama of Transport”, **2009**, Statistical books (ISBN 978-92-79-11119-8), 12.
5. Statistical Review of World Energy **2011** | BP, http://www.bp.com/assets/bp_internet/globalbp/globalbp_uk_english/reports_and_publications/statistical_energy_review_2011/STAGING/local_assets/pdf/statistical_review_of_world_energy_full_report_2011.pdf
6. „Az Európai Parlament és a Tanács 2003/30/EK Irányelve” – Az Európai Unió Hivatalos Lapja, **2003**, 31(13), 188-192.
7. Az Európai Közösségek Bizottsága: „A Bizottság közleménye”, COM(2006) 34 végleges, Brüsszel, **2006**
8. Az Európai Közösségek Bizottsága: „A bioüzemanyagokra vonatkozó uniós stratégia”, COM(2006) 34 végleges, Brüsszel, **2007**
9. „Az Európai Parlament és a Tanács 2009/28/EK Irányelve” – Az Európai Unió Hivatalos Lapja, **2009**, 31(13), 16-62.
10. „Az Európai Parlament és a Tanács 2009/30/EK Irányelve” – Az Európai Unió Hivatalos Lapja, **2009**, 31(13), 88-113.
11. Hancsók, J., Krár, M., Holló, A., Thernesz, A.: „Újgenerációs bio-motorhajtóanyagok I.”, Magyar Kémikusok Lapja, **2006**, 61(8), 260-264.
12. 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.
13. Hancsók, J., Krár, M., Magyar, Sz., Boda, L., Holló, A., Kalló, D.: „Investigation of the production of high quality biogasoil from pre-hydrogenated vegetable oils over Pt/SAPO-11/Al₂O₃”, Studies in Surface Science and Catalysis 170 B – From Zeolites

- to porous MOF Materials, Elsevier Science B.V., Amsterdam, (ISBN 0 444 53186-5), **2007**, 170, 1605-1610.
14. ISTA Mielke GmbH: „Oil World Annual **2009**”
 15. Dastillung, M.: „Impact of marine fuels quality legislation on EU refineries at the 2020 horizon”, CONCAWE Report, No. 03/09, **2009**
 16. Eder, B., Eder, F.: „Pflanzenöl als kraftstoff, Autos und Verbrennungsmotoren mit Bioenergie antreiben”, ökobuch, Staufen bei Freiburg i.Br., (ISBN: 3-936896-05-4), **2005**
 17. U.S. Energy Information Administration: „International Energy Statistics”, Renewables, Biofuels Production (**2011.** okt. 16.-án generáltam a táblázatot), http://www.eia.gov/cfapps/ipdbproject/iedindex3.cfm?tid=79&pid=81&aid=1&cid=re_gions&syid=2005&eyid=2009&unit=TBPD
 18. Marchetti, J.M., Miguel, V.U., Errazu, A.F.: „Possible methods for biodiesel production”, Renewable and Sustainable Energy Reviews, **2007**, 11(6), 1300–1311.
 19. Krár, M., Kasza, T., Kovács, S., Kalló, D., Hancsók, J.: „Bio gas oils with improved low temperature properties”, Fuel Processing Technology, **2011**, 92(5) 886-892.
 20. 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(4) 581-585.
 21. Hancsók, J., Kovács, S., Pölczmann, Gy., Kasza, T.: „Investigation the effect of oxygenic compounds on the isomerization of bioparaffins over Pt/SAPO-11”, Topics in Catalysis, **2011**, 54, 1094-1101.
 22. Tóth, Cs., Baladincz, P., Hancsók, J.: „Production of biocomponent containing gas oil with the coprocessing of vegetable oil-gas oil mixture”, Topics in Catalysis, **2011**, 54, 1084-1093.
 23. Hancsók, J., Baladincz, P., Kasza, T., Kovács, S., Tóth, Cs., Varga, Z.: „Bio gas oil production from waste lard”, Journal of Biomedicine and Biotechnology, **2011**, Article ID 384184, 9 pages, doi:10.1155/2011/384184.
 24. Woodgate, S., van der Veen, J.: „The role of fat processing and rendering in the European Union animal production industry”, Biotechnol. Agron. Soc. Environ., **2004**, 8(4), 283-294.
 25. Michigan State University, Department of Chemistry: „Virtual Textbook of Organic Chemistry”, Other Topics, Biochemicals, Lipids, <http://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/VirtTxtJml/lipids.htm>, **2011.** okt. 16.

26. Sulinet Digitális Tudásbázis: „Tananyagok”, Élelmiszeripar, Élelmiszeripar, Az élelmiszerek összetétele, Az élelmiszerek természetes komponensei, Tápanyagok, Lipidek, <http://sdt.sulinet.hu/Player/Default.aspx?g=1c0a40af-ab3d-42f2-ad7b-2b2a26048859&cid=b7bff75a-7fdb-46a8-80e5-95c449d82447>, **2011.** okt. 16.
27. Hancsók, J.: „Korszerű motor és sugárhajtómű üzemanyagok III. Alternatív motorhajtóanyagok”, Tankönyv, **2004**, Veszprémi Egyetemi Kiadó, Veszprém (ISBN 963 9495 33 6)
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 329 (**2007**), 120-129.
29. Solymosi, P., Ludányi, A., Hancsók, J.: „Biogázolaj előállításának vizsgálata nem étkezési célú növényolajból”, Műszaki Kémiai Napok 2011, Veszprém, **2011.** április 27-29., Kiadvány (ISBN 978-615-5044-07-6), 33-39.
30. Melis, S., Mayo, S., Leliveld, B.: „Vegetable oil co-processing in diesel hydrotreaters”, Biofuels Technology, Issue 1, **2009**
31. Iki, H., Iguchi, Y., Koyama, A.: „Applicability of Hydrogenated Palm Oil for Automotive Fuels”, 16th Saudi Arabia-Japan Joint Symposium, Szaúd-Arábia, Dhahran, **2006.** november 5-6, 10 oldal
32. Takei, Y.: „Next Generation Bio Diesel”, JARI Round Table, Thaiföld, Bangkok, **2007.** március 30.
33. Takei, Y.: „Issues of FAME and Next Generation Bio Diesel”, 5th Asian Petroleum Technology Symposium, Indonézia, Jakarta, **2007.** január 23-25.
34. Anon.: „Joint Project to Commercialize Second-Generation Biodiesel fuel”, Toyota News Release, **2007.** február 6.
35. 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**
36. Jakkula, J., Niemi, V., Nikkolen, J., Purola, V.-M., Myilyoja, J., Aalto, P., Lehtonen, J., Alopaeus, V.: „Process for producing a hydrocarbon component of biological origin”, US 2004/0230085 A1, **2004.** november 18.
37. Linnaila, R.: „Status of Neste Oil's biobased NExBTL diesel production for 2007”, SYNBIOS Conf., Stockholm, **2005.** május 19.
38. Mikkonen, S.: „Current and future plans”, 6th International Downstream Technology Conference & Exhibition, Genova, **2005.** március 9-10.

39. Mikkonen, S.: „New Biofuel Technology Developments”, IFQC Biofuels Technology & Policy Briefing”, Brüsszel, **2005.** május 26.
40. Stumborg, M., Wong A., Hogan H.E.: „Hydroprocessed Vegetable Oils for Diesel Fuel Improvement”, Bioresource Technology, **1996**, 56, 13-18.
41. Hogan, E.: „CETC SupercetaneTM Technology – Producing of High Cetane Diesel Blending Stock from Renewable Sources”, 15th European Biomass Conference & Exhibition. Biomass for Energy, Industry and Climate Protection, Németország, Berlin, **2007.** május 7-11.
42. Craig, K.W., Sorevan, W.D.: „Production of hydrocarbons with a relatively high cetane rating”, US 4992605, **1991.** február 12.
43. Monnier, J., Tourigny, G., Sorevan, W.G., Wong, A., Hogan, H.E., STUMBOLD, M.: “Conversion of biomass feedstock to diesel fuel additive”, US 5705722, **1998.** január 6.
44. Spataru, A.: „Is There a Future for Yellow Grease as a Fuel Additive?”, Render, **2001.** február 12-14.
45. Thernesz, A., Boda, L., Petró, J., Leveles, L., Wáhlne Horváth, I., Szalmásné Pécsvári, G., Kelemen, B., Vuk, T., Rácz, L., Holló, A., Szerencsés, Z., Kovács, F., Kovács, I., Tolvajné Németh, K., Arányi, L., Stéger, Cs., Valyon, J., Onyestyák, Gy., Hancsók, J., Krár, M., Nagy, G., Varga, Z.: „Belsőégésű motoroknál használható hajtóanyagok és hajtóanyag-adalékok, valamint eljárás ezek előállítására”, P0900623 sz. magyar szabadalmi bejelentés, **2010**
46. Thernesz, A., Boda, L., Petró, J., Leveles, L., Wáhlne Horváth, I., Szalmásné Pécsvári, G., Kelemen, B., Vuk, T., Rácz, L., Holló, A., Szerencsés, Z., Kovács, F., Kovács, I., Tolvajné Németh, K., Arányi, L., Stéger, Cs., Valyon, J., Onyestyák, Gy., Hancsók, J., Krár, M., Nagy, G., Varga, Z.: „Fuel and fuel additives capable for use for international combustion engines and process for the production of thereof”, EP 10179216.6, **(2010)** (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LI, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR)
47. Holmgren, J.: „Opportunities for Biorenewables in Oil Refineries”, 1st International Biorefinery Workshop, USA, Washington DC, **2005.** július 20-21.
48. Marinangeli, R., 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, **2005**
49. Peckham, J.: „Dieselization Could Boom, But Not Unless Fuel Falls Below Gasoline”, Diesel Fuel News, **2007**, 11(7), 2pp
50. Petri, J.A., Marker, T.L.: „Production of diesel fuel from biorenewable feedstocks”, US 2006/0264684 A1, **2006**. november 23.
51. Anumakonda, A.: „Bio-Renewable Fuels: Green Diesel”, California Biomass Collaborative 4th Annual Forum”, USA, Sacramento, **2007**. március 27-28.
52. 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.
53. Anon: „Process incorporates renewables as part of refining operations”, Hydrocarbon Processing, **2006**, 11, 33.
54. Costa, P.R.: „Increasing biodiesel production” PTQ Biofuels, **2007**, 32-33.
55. Peckham, J.: „Brasil Turns to Refinery-Hydroprocessed Biodiesel to Overcome Quality Problems With Ester Blends”, Diesel Fuel News, **2006**, 10(12), 9
56. Peckham, J.: „Petrobras: Refinery Hydrotreated Biodiesel 'More Economical' Than Conventional Esterified Biodiesel”, Diesel Fuel News, **2007**, 11(7), 1pp.
57. Pinto, A.F.: „A first look at H-Bio process”, World Refining & Fuels Conference, Brazilia, Rio de Janeiro, **2006**. augusztus 1-3.
58. Wertheim, P.H.: „Brazil to produce H-Bio, reduce diesel imports”, Oil & Gas Journal, **2006**, 104(40), 32.
59. Gomes, J.R.: „Vegetable oil hydroconversion process”, US 2006/0186020 A1, **2006**. augusztus 24.