

**SZENT ISTVÁN
EGYETEM**



YBL MIKLÓS ÉPÍTÉSTUDOMÁNYI KAR, BUDAPEST

Alternatív üzemanyagok tűzveszélyességének meghatározása és napjainkban történő felhasználási lehetőségei

Készítette:

Újvári Tímea Beáta
SZIE-Ybl Miklós Építéstudományi Kar
Építőmérnök IV. évfolyam
Tűz és katasztrófavédelem szakirány

Témavezető:

Dr. Kerekes Zsuzsanna PhD
Főiskolai docens
Tűzvédelmi és Biztonságtechnikai Intézet

2012

Tartalomjegyzék

Bevezetés.	3
I. Irodalmi összefoglaló	3
1.1. Előzmények	3.
1.2. Alternatívák	4
1.3. A biodízel és a bioetanol világpiaci helyzete	6
1.4. A biodízel és a bioetanol magyarországi helyzete	7.
1.5. Nyersanyagok fizikai és tűzvédelmi tulajdonságai	9
II. Termelésük és előállításuk	12.
2.1. A repceolajból készült biodízel	12
2.2. A kukoricaolajból készült bioetanol	15
2.3. Tűzveszélyességi paraméter: lobbanáspont	16
III. Kísérleti rész: Repceolaj	17
3.1. Célkítűzések	17
3.2. Felhasznált adalék anyagok	18
3.3. Mérési eredmények	19.
3.4. Összegzés	20
IV. Kísérleti rész: Kukoricaolaj	.21
4.1. Célkítűzések	21.
4.2. Felhasznált adalék anyagok.	22
4.3. Lobbanáspont mérés	22
4.4. Összegzés	25.
Irodalomjegyzék	26

Bevezetés

Manapság rohanó világban élünk. Ez igaz mind az életvitelünkre, az emberekkel való kapcsolatainkra és természetesen a Földünkre is. A világunk az elmúlt pár évtized alatt rengeteg változáson ment át, ami folyamatosan új találmányokat, újításokat eredményezett.

A folyamatos fejlődés mellett manapság egyre nagyobb teret kap a környezetvédelem, a tudatos életmód és választás. Természetesen az emberek mindig próbálnak újabb és jobb dolgokat létrehozni, a régi dolgok megőrzése mellett.

Mint említettem, a környezetvédelem is egyre jobban előtérbe kerül mindenki számára, emiatt is esett a választásom a biodízel és bioetanol üzemanyagokra.

Úgy vélem, hogy a fosszilis energia hordozók rohamos fogyása miatt fontos, hogy még időben tudjunk olyan megoldást találni, amely mindenki számára elérhetővé tehető, nagy mennyiségben áll a rendelkezésünkre, és természetesen a környezetünket sem terheli nagymértékben.

Ha a biodízeltől és a bioetanolról beszélünk, akkor nagyon fontos figyelembe vennünk a tűzvédelmi előírásokat is. Magyarországon ezeket az Országos Tűzvédelmi Szabályzat tartalmazza, ez a szakma szerves alapjait tartalmazza.

A tanulmány elkészítésekor a célom az volt, hogy tűzveszélyességi szempontból megvizsgáljam a biodízel és bioetanol üzemanyagokat, ezeknek a két alapvető összetevőjét, az eredmények imseretében pedig megnézzem, hogy mennyire illeszthető ez be a mindennapokba felhasználásuk előtt. Ehhez a keverékek lobbanáspontját vettem alapul, hiszen folyadékokról beszélünk.

Itt elsősorban a raktározást illetve a gyártást tartottam szem előtt, és nem a motorokban történő felhasználást. Ezt mind szakmailag, mind civil szemmel nézve, és természetesen a környezetvédelmi szempontokat is figyelembe véve fontosnak tartottam.

❖ I. IRODALMI ÖSSZEFOGLALÓ



1.1 Előzmények

A hetvenes években a kőolajválság kirobbanása kíváncsiságot keltett a nem fosszilis hajtóanyagok használatának kiterjesztését. Ez a válság tulajdonképpen annak volt a következménye, hogy a kőolaj használatának gyorsulása aggodalmat okozott a kőolajtermelő államoknak, akiknek a gazdasága és jóléte kőolajtermelésen alapul, mert attól féltek, hogy kőolajtartalékuk gyorsuló csökkenésével elszegényedhetnek. Ezen aggodalom egyes gazdaságtudományi konzultánsok tanulmányainak eredményéből megalapozottnak tűnt. Az is kiderült a tanulmány során, hogy a kőolajtermékek árai nem tartottak lépést más alapanyagok árnövekedésével. Mindez arra készítette őket, hogy együttes fellépéssel megemeljék a kőolajtermékek árát. Így a hetvenes években a kőolajtermékek árát többször is ugrásszerűen megemelték.

A hirtelen áremelkedés komoly krízis kiindulópontjának tűnt. A szegényebb, elmaradottabb országokat ez sokkal súlyosabban érintette, mint a gazdaságilag kifejlett gazdagabbakat, mert azoknak nehezebb volt nemzetközi kereskedelemre megfelelő árukat találni. Olyan országokban, amelyek az ipari fejlődés útján már haladó fokon voltak a hirtelen üzemanyag áremelkedés a haladás erős akadályává vált és több országban, mint például Brazíliában gátolhatatlannak látszó inflációt okozott.

A kutatás fosszilis üzemanyagokat helyettesítő alternatív üzemanyagok fejlesztésére tehát egyre sürgetőbbé vált mindenkinek. Brazília például úgy vélte, hogy cukornádból masszív mennyiségű etanol előállításával rövid idő alatt robbanómotor hajtóanyag-szükségletük jó részét helyettesíteni tudná. Ebből a gondolatból származott a braziliai Pró álcool program.

A bioetanolt biológiailag megújuló energiaforrások - növények - felhasználásával, nem szintetikusán állítják elő.

A keményítő- és cukortartalmú növényekből (gabonafélék, burgonya, cukorrépa stb.) készült szeszipari termékeket (whisky, vodka, rum) persze mindenki ismeri, kevesen tudják azonban, hogy az 1908-as legendás Ford T-modell is alkohollal üzemelt, a Ford-T-t követő A-modell pedig univerzális hajtású, vagyis FlexiFuel jármű volt, amit manapság is előszeretettel használ egy-két autógyártó cég, ezek közül a Saab és a Ford.

A II. világháború előtti és alatti benzinínséges években nagy mennyiségben használták a "motalkót" - ahogy akkoriban nevezték, de az olajkitermelés növekedésével olcsóbbá váló benzin csakhamar kiszorította a piacról. Az "olajfegyver" évei, majd a környezet ólomterhelésének csökkentésére irányuló rendszabályok ismét a bioalkoholra terelték a figyelmet, mint a környezeti problémák és az olajválság egyik lehetséges megoldására.

A bioetanolt Európában főleg cukorrépából, búzából vagy kukoricából, Észak-Amerikában kukoricából és búzából, Dél-Amerikában pedig a cukornádból készítik, azonban rövidesen várhatóak az ún. "második generációs" megoldások is, amelyek lényege, hogy mezőgazdasági melléktermékekből (pl. kukoricaszárból vagy más cellulóztartalmú hulladékból) nyerik az etanolt.

A gazdasági érdekek mellett a globális felmelegedés, a túlnépesedés, és a környezetvédelem problémái is fokozzák a biológiai eredetű, alternatív hajtóanyagok iránti igényt.

1.2 Alternatívák

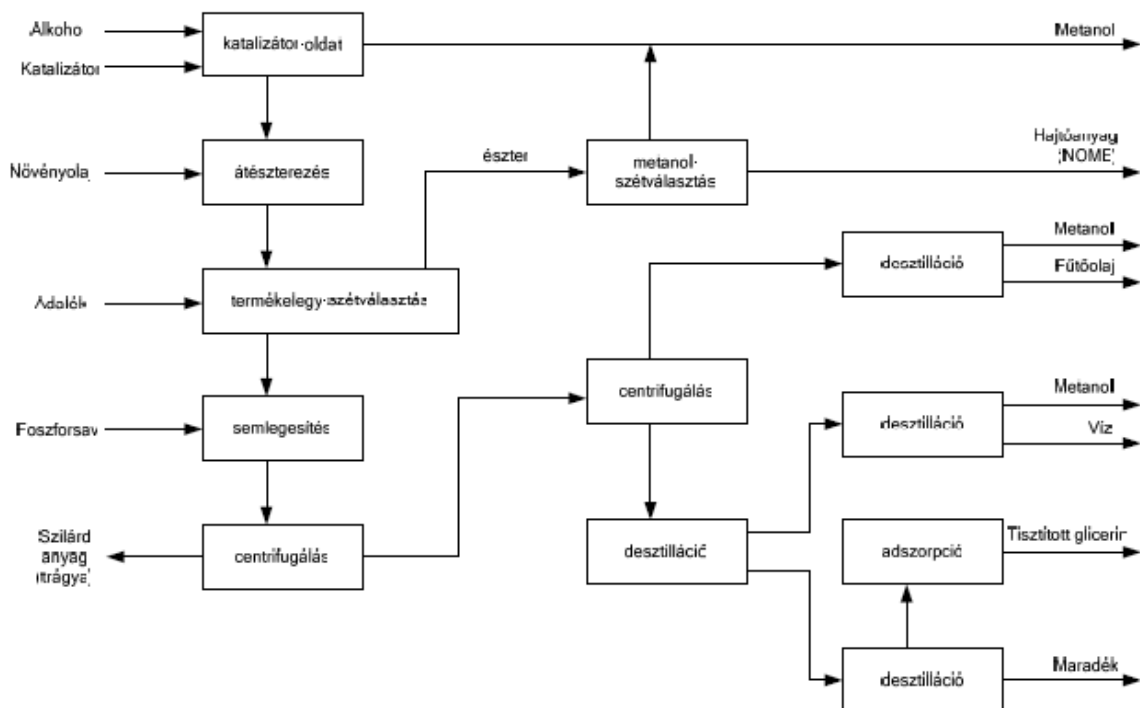
Kísérleti telepek már számos biológiai eredetű hajtóanyagot vizsgáltak meg laboratóriumban, kísérleti motorokban a belső égésű motor rendszer megváltoztatása nélkül is meg annak különféle módosításával is. Egyes változatai elérték az egyéni gépjárműpróba fejlesztési fokát, mások a csoportos, ún. fleet test (flotta próba) fokát, egy-két változat pedig az általános kereskedelmi színvonalat is. Ha egyéb tulajdonságait eltekintjük, akkor egy rövid lánchosszúságú alifás mono alkoholok: metanol, etanol jó a szikragyújtású robbanómotorok üzemanyagának helyettesítésére, oktánszámmal mért égési tulajdonságai miatt pedig ideális.

Általánosan elmondható, hogy a biodízel előállításához növényi olajat használnak fel alapanyagként, ilyenek például a pálmaolaj, szója-, kókusz-, repce- és napraforgó olaj.

A növényi olajoknak a kompressziógyújtású (dízel) motorokban történő használatára már a kezdetekben volt példa. Rudolf Diesel, a róla nevezett motor elismert feltalálója 1893-ban demonstrálta először Augsburgban ennek működtetését és azt jelentette ki, hogy szándékában van motorja hajtóanyagaként földimogyoró olajat használni. A növényi és állati eredetű zsíradékanyagok viszkozitása azonban túlságosan magas az azokon való tartós működtetésre, vagyis közvetlen felhasználására erre a célra.

A zsírok és növényi olajok kémiaiailag a glicerinnel zsírsavakkal alkotott észterei. A glicerinnel (angol kifejezéssel: glicerol) három hidroxid csoportot tartalmazó alkohol, azaz propán-triol. A zsírsavészterekben az esetek nagy többségében egyféle zsírsav kapcsolódik a glicerinnel molekulában mindhárom hidroxil-csoportjához, viszont a savak láncossága valamint telítettsége az, ami az észter (triglicerid) tulajdonságait meghatározza.

Növényi olajok, és zsírok alkoholizissal való átalakítása, amit átészterezésnek, vagy transzészterifikációnak is hívnak, ideális módszernek bizonyult a nagysűrűségű, viszkózus növényi olajok és állati zsíradékok folyási minőségének megjavítására, ami lényegesen elősegíti ezeknek az olajoknak a lassú égésű motorok üzemanyagaként való alkalmazhatóságát.



1.ábra: észterezési eljárás lépései, végtermékekkel

A magas viszkozitás nem az egyetlen probléma a növényi olajok használatával, mert az olajok kémiai stabilitása sokkal rosszabb, mint a fosszilis eredetű gázolaj dízelüzemanyaggá finomított változatának stabilitása. Ennek oka a zsírsavakat képző zsírsavakban igen gyakran előforduló telítetlen szén-szén kötések jelenléte. Ez kokszképződést jelent a fecskendőknél és egyes motoralkotórészeknél, ami üzemeltetési problémákhoz vezet. A stabilitás hiánya nemcsak üzemeltetés alatt okozhat problémát, hanem még raktározás alatt is és az olajból kiváló üledékanyag a dízel szűrőket gyorsan eldugíthatja. Az ún. száradó olajok (mint például a festőművészetben használt lenmagolaj) stabilitása különösen rossz.

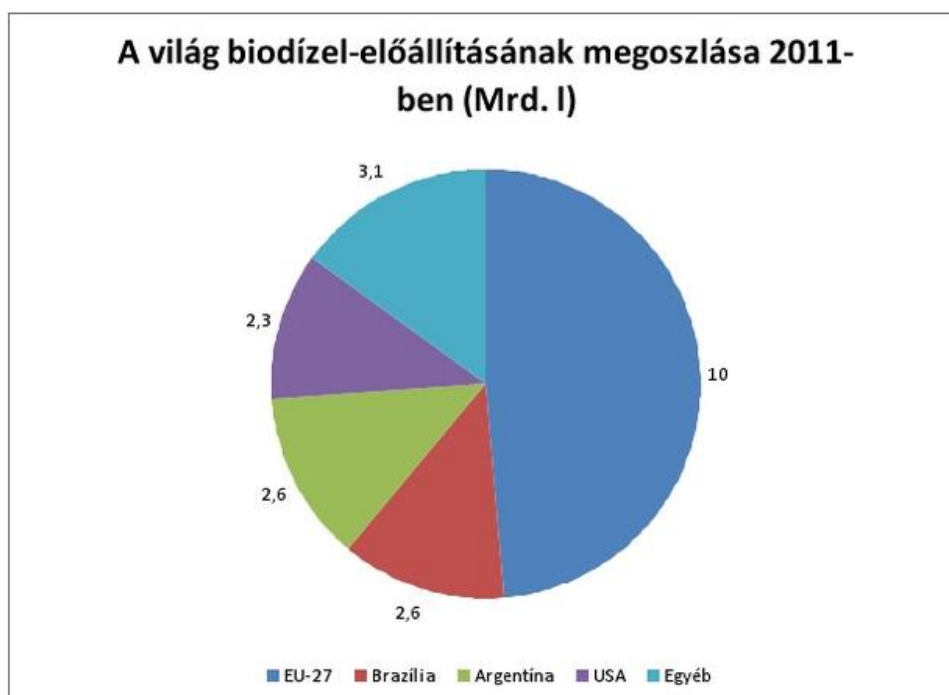
A telítetlenség problémáját az átészterezés nem oldja meg, mert az előállított új észtereknek az olajokból nyert telítetlen zsírsavalkotórészeit ez a kémiai átalakítás nem változtatja meg. Ezt a problémát tehát külön kellett megoldani.

A bioetanol gyártásának alapanyaga általában vagy magas cukortartalmú növény (pl. cukorrépa, cukornád) vagy olyan anyagot tartalmazó növény, melyet kémiai-biológiai reakciók

sorozatával cukorra lehet alakítani (pl. keményítőtartalmú növények: kukorica, búza, burgonya stb., vagy cellulóz tartalmú növények).

A bioetanol nagy előnye, hogy az alkalmazásakor keletkező kipufogó gázokban csökkent a szénhidrogének és a szénmonoxid kibocsátásának a száma, illetve nem keletkezik számos szennyező anyag, mint a sima benzin elégetésekor. Emellett nagyon fontos, hogy elég tág skálán mozog az alapanyagok lehetősége is, illetőleg a mezőgazdasági túltermelés feleslege is hasznosítható általa.

1.3 A biodízel és bioetanol világpiaci helyzete



2.ábra: A világ biodízel előállításának megoszlása 2011-ben

A Kőolajválság, a fosszilis energiától, hajtóanyagoktól való egyre erősödő függés, a fosszilis energiahordozók felhasználásából adódó környezeti károk, a globális felmelegedés komoly kihívásokat jelentenek a XXI. század népessége számára. A fenti problémák orvoslására reális, kézenfekvő megoldás lehet a megújítható, biológiai eredetű, alternatív energiaforrások használata. A bioüzemanyagok előállítása ma még drágább a fosszilis tüzelőanyagoknál, használatuk azonban egyre jobban terjed világsszerte. A politikai és gazdasági intézkedések ösztönző hatásának köszönhetően a bioüzemanyagok globális termelése 2006-ban megközelítette az 50 millió tonnát, ebből 6 millió tonna volt a biodízel.

A biodízel-előállítás és –felhasználás napjainkban még túlnyomórészt Európára – és kisebb mértékben az USA-ra – koncentrálódik, bár az utóbbi években egyre nő azon országok köre, amelyek bekapcsolódnak a biodízel-gyártásba. Az előrejelzések szerint a fejlődő országok közül Braziliában, Indiában lehet jelentős fejlesztésekre számítani, emellett Malajzia, Indonézia és Fülöp szigetek is komoly növekedést mutathat fel ezen a területen, ahol a fő alapanyag a pálma- és a kókuszolaj. A szakértők ezen kívül számolnak még Kanadával és Ausztráliával is. 2006-ban a 6 millió tonna globális biodízel-termeléshez az EU 5 millió tonnával járult hozzá.

Mivel az EU tagországok jó részénél már most is nehézségekbe ütközik a saját biodízel alapanyag előállítás, ezért az EU támogatja a biodízel és annak alapanyagai vámmentes importját. Mindez

segíthet a növekvő kereslet miatt kialakuló indokolatlan alapanyagár-emelkedés és a nyersolaj világpiaci árának korlátozásában is.

1.táblázat: A biodízel-bioetanol termelési adatai 2009-ben

	Bioetanol		Biodízel		Biogáz
	2009 (Mt)		2009 (et)		2008 (ktOE)
	termelés	kapac.	termelés	kapac.	termelés
Világ	83400	n.a.	19250	n.a.	n.a.
EU	3900	6800	7900	16000	7542
MO	150 (5 %)	210	105 (4 %)	186	11,1
RO	0	20	65	307	0,6

A bioüzemanyagok termelésének, ezen belül is a bioetanolnak az Egyesült Államokban nagy kultúrája van, jelentős bioetanol gyárral rendelkeznek, és további gyárakat terveznek. Itt az állam adókönyvitésével és az ipari célra felhasznált kukoricára adott támogatással ösztönzi az alkohol motorhajtó anyagként való felhasználását. Európában a legdinamikusabb az etanol-gyártás felfutása, amelyet elsősorban az élelmiszernövények túltermelése (Franciaország), környezetvédelmi megfontolások (Svédország, Németország) és kihasználatlan alkoholgyártó kapacitások (Lengyelország) okoznak.

1.4 A biodízel és bioetanol magyarországi helyzete

A biodízel-forgalom élénkítése érdekében az energiaadózási irányelvvel összhangban – 2005. január 1-jétől Magyarország is a környező EU országokhoz hasonlóan adó visszatérítés formájában jövedékiadó-mentességet vezetett be a bekevert biodízeltre.

Magyarországon 2000 és 2005 között a 2000-2010 közötti időszakra meghirdetett biodízel program ellenére mindössze két, összesen 11-12 ezer tonna kapacitással rendelkező biodízel-gyártó üzem létesült (a Közép-Tisza MG Rt tulajdonában lévő kunhegyesi üzem (Bánhalma) valamint az Intertram Kft mátészalkai gyára). A két üzem a jövedéki törvény akkor még mostoha előírásai miatt meglehetősen nehezen tudta értékesíteni a megtermelt biodízelt. Azóta a jövedéki adóra vonatkozó szabálymódosítás újabb lendületet adott a hazai biodízel fejlesztéseknek. 2006 őszéig 14 üzem jutott el a tervezés, vagy a kivitelezés valamely fázisáig

A biodízel esetében a 4.4 térfogatszázalékos bekeverési arány 124 ezer tonna biodízel üzemanyagcélú felhasználást jelent 2008-ban, a 2010. évi EU előírásban szereplő indikatív cél eléréséhez (5.75 %) pedig 183 ezer tonna biodízel bekeverésére lesz szükség. A tervezett és bejelentett biodízel-előállító üzemek termelőkapacitása megközelíti a 400 ezer tonnát, ami mintegy 1.3 millió tonna olajosmag feldolgozását tenné szükségessé. Ez az alapanyag-mennyiség azonban akkor sem áll rendelkezésre, ha az összes megtermelt repcemag és a hazai fogyasztáson felüli napraforgómag biodízel célú feldolgozásra kerül.

az Európai direktívák figyelembevételével. Szerencsés tény, hogy a technológiai folyamat összes mellékterméke hasznosul: a kukorica magas rost- és fehérjetartalmú részéből takarmány, míg a csírából étkezési olaj készül. Az előállított takarmány mennyiség annyira jelentős, hogy az ország sokkal kevesebb szója behozatalra szorul.



4-5.ábra: Dunaújvárosi bioetanol üzem és biodízel üzem

1.5. Nyersanyagok fizikai és tűzvédelmi tulajdonságai

Az alábbi táblázat összefoglalóan mutatja meg a különböző bioüzemanyag alapanyagok különböző paramétereit, mely leginkább azt bizonyítja, hogy ugyan nincs sok különbség a mért adatok között, de gazdasági és termelési szempontokból nekünk a repce olaj a legalkalmasabb a termeléshez:

2.táblázat: repceolaj összehasonlítása különböző bio-olajokkal

Jellemzők	Repceolaj	Napraforgóolaj	Szójaolaj	Pálmaolaj	Gyapotolaj	Lenolaj
Sűrűség, 15°C (g/cm ³)	0,915	0,925	0,930	0,920	0,925	0,933
Lobbanáspont (°C)	317	316	330	267	320	-
Dermedéspont (°C)	-32	-15	-12	24	-15	-18
Kinematikai viszkozitás 40°C, mm ² /s	37,0	33,9	32,8	39,6	33,5	27,2
Fűtőérték MJ/kg	40,5	39,8	39,7	35,0	39,7	39,5
Cetánszám	38	37	38	42	42	35

3. táblázat:lobbanáspontok összehasonlítása

Üzemanyag	Lobbanáspont(°C)	Öngyulladási hőmérséklet(°C)
Eanol	12,8	365
Benzin	<-40	246
Dízel	>62	210
Kerozin	>55	210
Petróleum	>38-72	220
Növényi olaj	327	

4.táblázat: repceolaj és a biodízel, gázolaj tulajdonságainak összehasonlítása

Motorhajtóanyag	Gázolaj	Repceolaj	Biodízel
Sűrűség,15°C(g/cm3)	0,84	0,925	0,88
Lobbanáspont(°C)	80	316	120
Kinematikai viszkozitás 40°C,mm2/s	4-6	33,9	7-8
Fűtőérték MJ/kg	42,7	39,8	37,1
Cetánszám	50	37	56

5.táblázat: a bioetanol és a benzin jellemzői

Jellemzők	Benzin (95)	Bioetanol
Sűrűség (g/cm ³)	730	790
Viszkozitás 40 °C-on (mm ² /s)	0,65	n.a.
Zavarodáspont (°C)	-16	n.a.
Lobbanáspont (°C)	12,8	-40
Kéntartalom (mg/kg)	10	0,0
Cetánszám	8-14	8
Fűtőérték (MJ/kg)	43	26,7

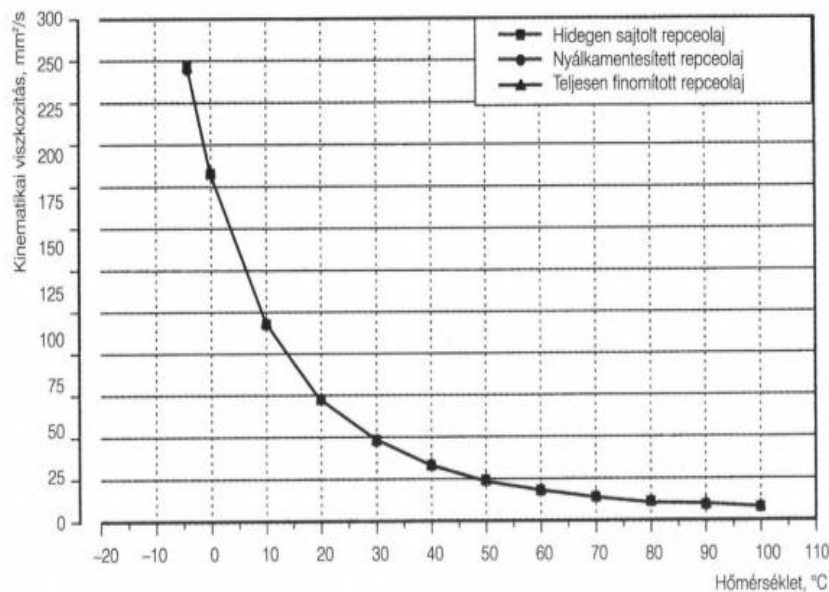
6. táblázat: repceolaj és dízelgázolaj tulajdonságai

Jellemzők	Repceolaj	Dízelgázolaj
		MSZ EN 590:2004
Sűrűség, 15°C, g/cm ³	0,905-0,930 (0,915)	0,820-0,845 (0,835)
Kinematikai viszkozitás, 40°C, mm ² /s	33-43 (39)	2,0-4,5 (3,5)
Fűtőérték, MJ/kg MJ/dm ³	37,0-37,2 (37,1) 33,7-34,0 (33,8)	40-44 (43,1) 35,7-35,8 (35,7)
Cetánszám	40-44 (42) finomított 50-56	≥51 (52)
Kéntartalom, mg/kg	9-120 (100)	≤50; <10
Lobbanáspont, °C	317-325 (321)	>55 (>65)
Hidegszűrhetőségi határhőmérséklet, °C	5-18 (10)	≤-20 (≤-22)
Conradson-szám*, %	0,15-0,5 (0,3)	≤0,3 (0,03)
Kezdőforráspont, °C	~210	~180
Végforráspont, °C	~320°C-től bomlik	~350
Víztartalom, mg/kg	100-1000 (500)	≤200 (30)
Jódszám, g jód/100g	110-120	(≤5)

7. táblázat: repceolaj és a vizsgált alkoholok égéshő és fűtőérték adatai

Anyag	Égéshő [MJ/kg]	Fűtőérték [MJ/kg]
Repceolaj	39,4	36,7
Repceolaj+10% isobutanol	39,1	36,3
Repceolaj+20% isobutanol	38,8	35,9
Repceolaj+10% 1-butanol	39,1	36,3
Repceolaj+20% 1-butanol	38,8	35,9
Repceolaj+10% 2-butanol	39,0	36,3
Repceolaj+20% 2-butanol	38,7	35,9
Repceolaj+10% 1-propanol	38,9	36,1
Repceolaj+20% 1-propanol	38,5	35,5
Repceolaj+10% 2-propanol	38,9	36,1
Repceolaj+20% 2-propanol	38,4	35,5

A repceolaj viszkozitása nagyon magas, ezt melegítéssel vagy magasabb rendű alkohol hozzákeverésével csökkenthetjük. Ha tűzvédelmi szempontból megengedhető, akkor az alkoholt kedvezőbb a tartályba beleönteni, ezzel is minimalizálva a szivattyúzási munkát. A viszkozitás tovább csökkenthető melegítéssel is.

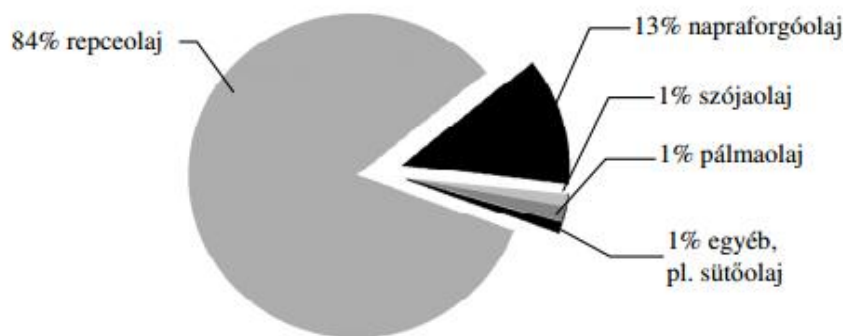


6.ábra: A hidegen préselt repceolaj viszkozitásának változása a hőmérséklet függvényében

❖ II. TERMELESÜK ÉS ELŐÁLLÍTÁSUK

≈ 2.1 A repceolajból készült biodízel

Környezetvédelmi és energiapolitikai kérdéseket figyelembe véve az Európai Unió stratégiai célul tűzte ki az alternatív energiahordozók növekvő arányú alkalmazását. Ennek részeként 2010-re a hagyományos üzemanyagokba a megújuló hajtóanyagok 5,75%-os energiatartalomra alapuló bekeverési arányát írta elő. Biodízelnak neveznek tágabb értelemben minden, a Diesel-motorok működtetésére felhasználható növényi olajat és természetes zsírt vagy azok valamilyen származékát, míg szűkebb értelemben azonban csak ezek átészterezett származékai, de sok esetben csupán a repceolaj-zsírsav-metilésztereket (RME). Ez utóbbi oka az, hogy a repceolaj a nyersanyagforrás kb. 84%-át teszi ki a világon.



7.ábra: A biodízel motorhajtóanyagok nyersanyagbázisának megoszlása a világon

A növényolaj-zsírsav-metilésztereket tehát növényolajok metil-alkohollal (metanol) való átészterezésével állítják elő. A metanolt napjainkban leggyakrabban fosszilis eredetű szintézisgázból állítják elő. Ezért ezzel a továbbiakban nem foglalkozunk.

A NOME előállítására szolgáló növényolajok összetétele első ránézésre nagyon hasonló, hiszen kb. a 95-97%-ukat kitevő trigliceridek glicerinnél és azonos zsírsavakból épülnek fel, de az egyes zsírsavak részarányában lényegesen különböznek, ami döntő lehet a minőség szempontjából.

A növényolajokat a különböző olajos magvakból nyerik ki. A magvakból az olajat sajtolással vagy sajtoló őrléssel, és/vagy extrakcióval nyerik ki. Motorhajtóanyagként általában a sajtoló őrléssel nyert növényolajokat, illetőleg ezek származékait használják fel. Magyarországon motorhajtóanyagként a napraforgó- és a repceolaj, illetőleg ezek kémiaiilag átalakított származékai jöhetnek szóba, ezért a továbbiakban főleg ezekkel fogok foglalkozni.



8-9.ábra: a repceolaj préselése

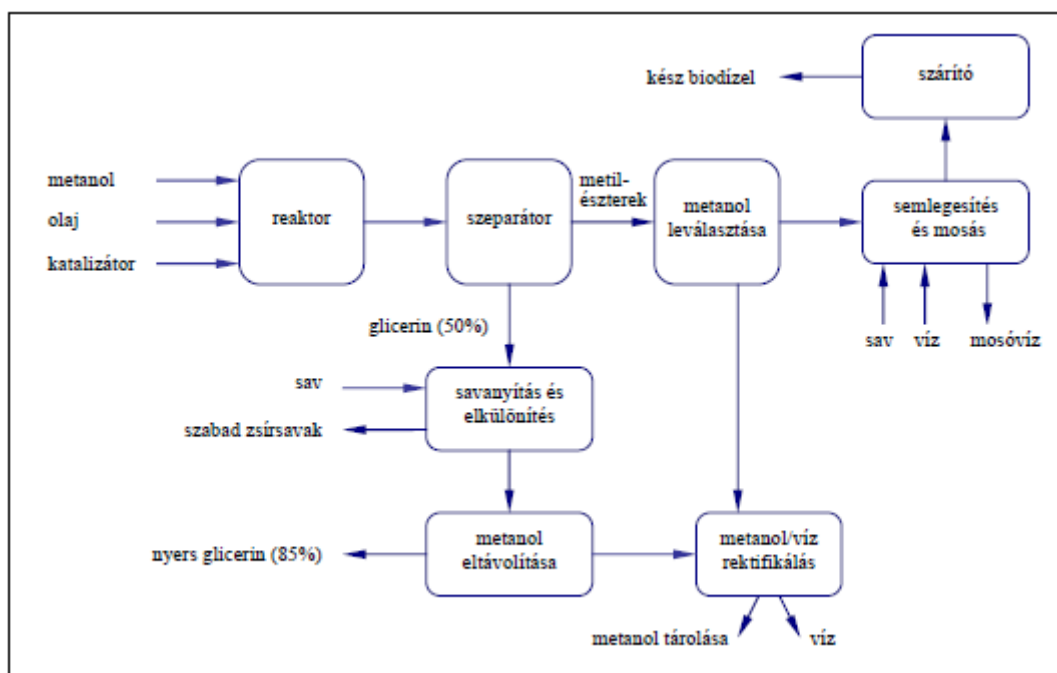
A biohajtóanyagok előállítása nagyon sokféle technológia vonalon valósítható meg, így a hozzá kapcsolódó előállítási költségek is rendkívül változatosak a beltartalmi értékek függvényében.

Többféle gyártási folyamat ismert, de ezek általában ezekből a fő folyamatrészekből állnak:

- alapanyag előkészítés
- hidrolízis/cukrosítás
- erjesztés
- desztilláció
- töményesítés
- maradványanyag kezelése.

A növényi olajok (itt elsősorban természetesen a kukorica és repceolajra gondolok) többféle módon alkalmazhatók a dízelmotorok hajtóanyagaként:

- hideg vagy meleg préselés és tisztítás után közvetlenül átalakított dízelmotorok esetén
- kémiai kezelés és módosítás (tehát észterezés) után közvetlenül a legtöbb dízelmotorban
- különböző arányban (5-20%) a hagyományos gázolajba keverve valamennyi dízelmotorban.



10.ábra: a repceolaj technológiai előállítása

8.táblázat: át észterezési reakciók eredményei kukorica olaj esetén

Kukoricaolaj (ml)	150	150	150	150
Alkohol (ml)	etanol (31,5)	etanol (31,5)	metanol (22)	metanol (22)
Katalizátor	H ₂ SO ₄	KOH	KOH	KOH
Hőmérséklet (°C)	100	95	100	70
Reakcióidő (h)	2	2	2	1
Sűrűség (kg/m ³)	891,7	913	911,1	886,9
Viszkozitás (mm ² /s)	2,72	5,88	2,80	2,51
Glicerín tömege (g)	9,18	12,1	11,3	22,2
Biodízel tömege (g)	147,1	149,8	150,2	126,5
Jód-brómszám	115	113	118	126
Törésmutató	1,4572	1,4581	1,4629	1,4599
Lobbanáspont (°C)	91	65	92	141
Gyulladáspont (°C)	126	83	115	204

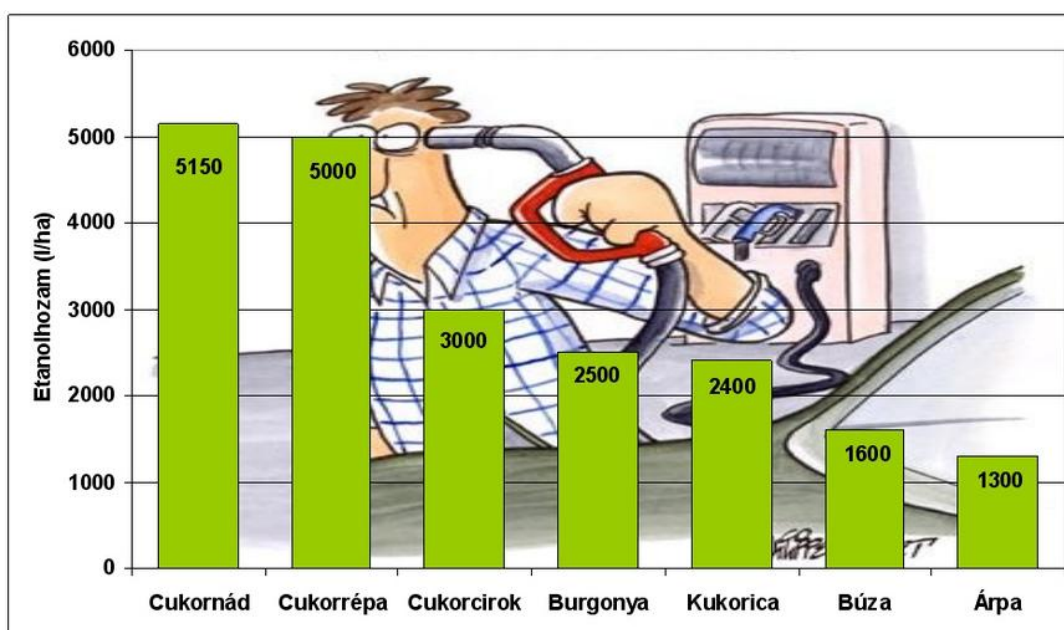
2.2 A kukorica olajból készült bioetanol

A bioetanol kifejezés alatt olyan, nagyrészt etil-alkoholból (etanolból) álló üzemanyagot értünk, melyet biológiailag megújuló energiaforrások (növények) felhasználásával nyernek abból a célból, hogy benzint helyettesítő, vagy annak adalékaként szolgáló motor-üzemanyagot kapjanak Ottomotorokhoz.

A bioetanol gyártásának alapanyaga általában vagy magas cukortartalmú növény (például cukorrépa, cukornád) vagy olyan anyagot tartalmazó növény, melyet kémiai-biológiai reakciók

sorozatával cukorrá lehet alakítani (például keményítőtartalmú növények: kukorica, búza, burgonya stb., vagy cellulóz tartalmú növények: fa, fűfélék, gabonaszárak, szalma).

Az alapanyag előkészítés során a cél általában az alapanyag szemcséinek makroszkopikus méretcsökkentése darálással, majd a rostok, sejtfalak szétroncsolása (például nagy nyomású főzéssel, gőzöléssel), hogy a későbbi kémiai és biológiai reakciók a lehető legnagyobb felületen mehessenek végbe. A hidrolízis során savas hidrolízissel, vagy enzimes hidrolízissel (például alfa-amiláz, béta-amiláz, glükó-amiláz segítségével) történik meg a hosszú szénhidrát-láncok feldarabolása és glükózzá alakítása. Az erjesztés során élesztő bekeverésével, hűtött körülmények között történik meg az alkohol előállítása, az eredmény a nyersanyagtól és annak előkészítésétől függő, de alacsony alkoholtartalmú (10-18%), nagy víztartalmú és szilárd maradványanyagot is tartalmazó cefre. A cefréből az alkohol kivonása több fokozatú desztillációval történik, a desztilláció végterméke általában 95-96%-os alkohol, melyből általában molekulaszűrő segítségével érik el a 99,9%-os tisztaságot. A tiszta alkoholt a végfelhasználásnak megfelelően denaturálják vagy benzinbe keverik.



11.ábra: különböző anyagok bioetanol hozama 2007-ben

2.3 Tűzveszélyességi paraméter: lobbanáspont

Definíció: A lobbanáspont az a legalacsonyabb hőmérséklet, amelyen egy illékony folyadék gőze a levegővel meggyújtható elegyet hoz létre. A lobbanáspont méréséhez gyújtóforrás szükséges. A lobbanásponton a gyújtóforrás eltávolításával a folyadék gőzének égése leállhat.

A lobbanáspont mérésekor a nyílttéri és a zárttéri lobbanáspontokat is megvizsgáltuk, a mérési adatokat táblázatos formában láthatjuk majd.

Mind a nyílttéri, mind a zárttéri lobbanáspontnál a próba 5 °C-ra lett lehűtve. A méréseket háromszor végeztük el egymás után, a megismételhetőségük 0,5 °C-on belüli.

Nyílt téri lobbanáspont- mérésnél a próbát nyílt téglényben melegítjük, majd a keletkezett gőzöket egy gyújtóláng segítségével ellobbantjuk. A vizsgálat folyamán Petrotest CLA 2 automatikus lobbanáspont-

meghatározó berendezést használtunk. A készülék érzékeny a huzatra, valamint a gyújtóláng nagyságára.



12.ábra: Petrotest CLA 2 automatikus lobbanáspont meghatározó berendezés

Zárt téri lobbanáspont mérésnél a próbát zárt, kevert tégelyben melegítjük, majd a keletkezett gőzöket egy izzógyertya segítségével ellobbantjuk. A vizsgálat folyamán Petrotest P1P2 lobbanáspont meghatározó készüléket használtunk. A készülék érzékeny az izzógyertya teljesítményére, valamint az izzás tartamára.

A nyílt- és zárttéri lobbanáspont vizsgálat eredményei nem hasonlíthatók össze egyértelműen, és ugyan azon vizsgálatok egyedi eredményei gyakran egymástól is különböznek.

Az anyagok tűzveszélyességi osztályba sorolásához elengedhetetlenül szükséges a lobbanáspont ismerete. A határértéket és az osztályba sorolást az alábbi táblázat tartalmazza:

9.táblázat: tűzveszélyességi osztályba sorolás határértékei

Osztály	Lobbanáspont (°C)	Meghatározási módszer
A fokozottan tűz és robbanásveszélyes	20 °C alatt	Zárttéri
B tűz és robbanásveszélyes	20-50°C	Zárttéri, nyílttéri
C tűzveszélyes	50-300°C	Nyílttéri
D mérsékelten tűzveszélyes	>300°C	Nyílttéri
E nem tűzveszélyes	-	-

III. KÍSÉRLETI RÉSZ: REPCEOLAJ

☞ 3.1 Célkitűzés

Hazánkban a biodízel gyártás legmegfelelőbb alapnövénye a repce. A repce üzemanyagként való felhasználását kívánom a dolgozatban bemutatni az alkoholokkal vegyített keverékének viselkedését, tűzvédelmi szempontból.

A dolgozat ez alapján egyfajta iránymutatást adna mindazok számára akik ilyen feldolgozó üzemet szeretnének üzemeltetni, hiszen kísérleti úton meghatározott mérésekről van szó, amelyek alapján világossá válik a tervezők számára, hogy milyen előírásokat tartsanak be a nagyobb védelem érdekében.

Így tehát méréseink folyamán megvizsgáljuk a hidegen sajtolt repce- és kukoricaolaj, valamint ezen olajok magasabb rendű alkoholok 10 és 20%-os keverékének a nyílt és zárttéri lobbaspontját. A vizsgálat alapján megállapíthatóvá válik a folyadékok tűzveszélyességi osztálya, amely minden tervezéshez kiinduló paraméterként szolgál.

Azonban mivel az olajok felhasználása nem történhet azonnal, tárolásukról gondoskodni kell, ezért szükséges és fontos a lobbaspont ismerete.

Minden esetben ezek mellett figyelembe kell venni azt a tényt is, hogy ezek az anyagok hajlamosak önmelegedésre, ezáltal bizonyos körülmények között bekövetkezhet az öngyulladás is.

Tűz és balesetvédelmi szempontból tudni kell továbbá azt is, hogy a repceolaj-alkohol keverékből, mikor, és hány fok fölött párolog ki annyi gőz, amely lobbánsképes elegyet képezhet, és belélegezve egészségkárosodás okozhat.

☞ 3.2 Felhasznált adalék anyagok

A mérésekhez a következő analitikai tisztaságú (tehát 99,9 %-os) alkoholokat kevertük hidegen sajtolt repceolajhoz, 10 és 20 térfogat százalékos arányban.

A felhasznált alkoholokat az alábbi táblázatban láthatjuk:

10..táblázat: a kísérlethez felhasznált alkoholok irodalmi adatai

	1-propanol	2-propanol	Izobutanol	1-butanol
Összegképlet	C ₃ H ₇ OH	C ₃ H ₇ OH	C ₄ H ₉ OH	C ₄ H ₉ OH
Sűrűség(g/cm³)	0,8035	0,785	0,8027	0,8098
Móltömeg(g/mol)	60,1	60,1	74,1	74,1
Olvadáspont(°C)	-126,2	-88,5	-108	-89,3
Forráspont(°C)	97,2	82,4	107,9	117,7
Lobbaspont(°C)	15	11,7	25	29
Öngyulladási hőmérséklet(°C)	371	456	415	345

Méréseinket egy és két szénláncú alkoholokkal is el kívántuk végezni, azonban az etanol és a metanol szobahőmérsékleten a kívánt térfogatszázalékban nem oldódik a repceolajban, emiatt vagy emulziót képeztünk volna, ami víz jelenlétében gyorsan szétválék a nagy viszkozitás és felületi feszültség különbség miatt, vagy oldatbavivó szert kell alkalmazni.

1-propanol: ez egy magasabb rendű alkohol. Szobahőmérsékleten alkohol szagú, átlátszó, tiszta folyadék. Sokkal kevesebb vizet képes felvenni, mint az alacsonyabb rendű alkoholok. Alkalmazzák festékiparban, tisztításhoz, fertőtlenítésre, és a gyógyszeriparban.

2-propanol: más néven Izopropanol. Ez a legkisebb másodrendű alkohol. Enyhén édes, kellemes szaga van. Alkalmazzák fagyállóként ablakmosó folyadékokban, kozmetikaiparban.

Butanol: magasabb rendű alkohol 4 szénatommal. A butanolnak négy izomere van. (izomer: azonos összegképletű, de eltérő szerkezetű molekulák. Az atomok kapcsolódási sorrendje, vagy a molekula térbeli alakja lehet másfolyan.) Jellegzetes szagú, színtelen folyadék.

A magasabb rendű alkoholok előállítása is történhet biológiai úton, cukrok, erősítők erjesztésével (butanol) ,szintetikus úton szénmonoxidból és hidrogénből (2-butanol) indirekt hidratizálással, szénhidrogén-lepárlással.

3.3 Mérési eredmények

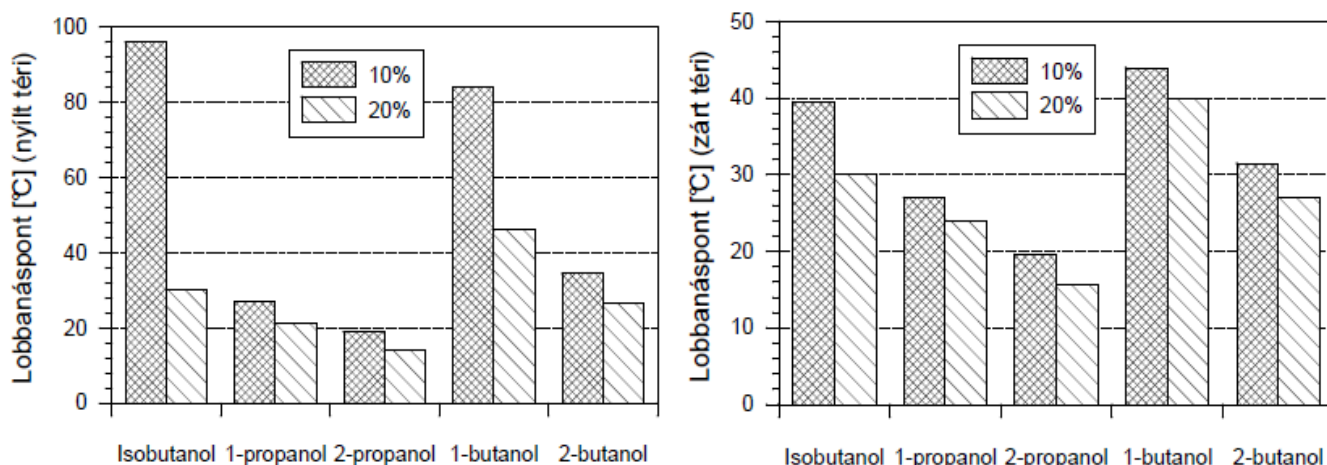
11.táblázat: repceolaj és a felhasznált alkoholok lobbanáspontjai

Név	Alkohol térfogatszázalék	Alkohol lobbanáspontja	Zárttéri lobbanáspont (°C)	Nyílttéri lobbanáspont(°C)	Tűz. Oszt.
Repceolaj	-	-	253	285	C
Isobutanol	10	25	39,5	96	C
	20		30	30	B
1-butanol	10	29	44	84	C
	20		45	46	B
1-propanol	10	15	27	27	B
	20		24	21,3	B
2-propanol	10	11,7	19,6	19	A
	20		15,6	14,2	A

Az eredményekből jól látható, hogy az alkohol mind a nyílttéri, mind a zárttéri lobbanáspontot csökkenti. Fontos azonban azt is megemlíteni, hogy ez csupán az általam használt növényi olajra igaz,

hiszen ezeknek az olajoknak a tulajdonságai függenek az évjárattól, a csapadékosságtól, valamint a gyártás óta eltelt időtől is.

Általában a több alkohol jobban lecsökkenti a lobbanáspontot, illetve a nyílt téri lobbanáspont magasabb a zárt térnél. Kivétel azonban mindig akad. Itt például 1-butanol esetében a 10 és 20%-nál zárttéri lobbanáspont 44 illetve 45 °C, ami az általános tendenciáknak ellent mond, valamint 20%-os 1 és 2-propanolnál a lobbanáspont zárt térben magasabb. A propanol jobban lecsökkenti a repceolaj-alkohol elegy lobbanáspontját, azonban a tiszta propanol lobbanáspontja is alacsonyabb, mint a butanolé.



13.ábra: nyílt téri és zárttéri lobbanáspont alakulása repceolaj-alkohol keveréke esetén

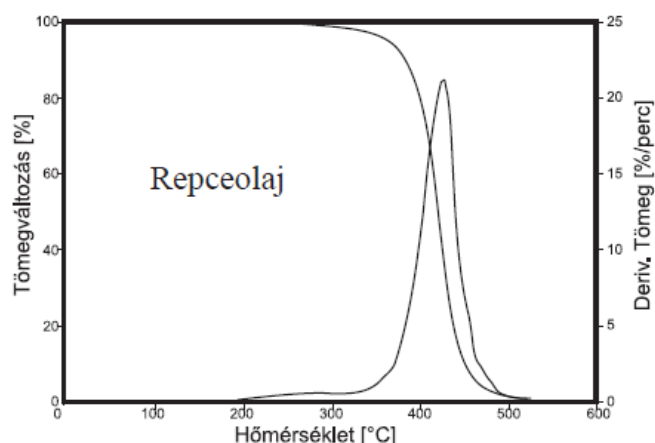
A mérésekből megállapítható a keverékek, valamint a nyers, hidegen sajtolt repceolaj tűzveszélyességi osztályba sorolása is.

A mérési eredmények félrevezetők lehetnek. Ha egy tartályban az alkohol bellobban, akkor az gyorsan kiég, a visszamaradt repceolaj gyulladáspontja ismét az eredeti. Tehát maga az égés két lépcsőben játszódik le. A valós körülmények között egy esetleg szegényebb keverék is képes begyulladni, ha a gyújtóforrás energiája nagyobb, nagyobb a nyomás, illetve kisebb az inert gázok mennyisége.

➤ 3.4 Összegzés

Az alkohol csökkenti a repceolaj fűtőértékét, égéshőjét, sűrűségét, viszkozitását. Az alkohol sűrűsége gyakorolt hatása független az alkohol fajtájától.

A repceolaj lassan párolog el, ami a gyulladást nehezíti. Magasabb rendű alkohol hozzákeverésével viszont a csepp egy része (az alkohol tartalom) gyorsan elpárolog, a visszamaradó repce a saját párologási sebességének megfelelően fogy el. Az alkohol párologása a forráspontjánál magasabb hőmérsékletig kimutatható, mert a csepp belsejében lévő könnyen párologó résznek időre van szüksége, hogy elérje a felszínt.



14.ábra: repceolaj TGA görbéi inert atmoszférában

A propanol tehát jobban csökkenti a lobbanáspontot, mint a butanol. A butanol erősebb kötésekkel kapcsolódik a repceolajhoz. Viskozitást csökkentő hatása a két alkoholnak nagyjából megegyezik, így javasoljuk inkább a butanol használatát, mivel az nem fokozottan tűz és robbanásveszélyes.

❖ IV. KÍSÉRLETI RÉSZ: KUKORICA OLAJ

✎ 4.1 Célkitűzés

Mivel a megújuló energia források egyre nagyobb teret hódítanak maguknak, és egyre jobban a figyelem központjában vannak, ezért fontos, hogy mi is többet megtudjunk a növényi olajok energetikai felhasználásáról. Nyugat-Európából erre számos példát lehet hozni, de mi egy kicsit le vagyunk maradva, amit lehetőleg gyorsan kellene pótolni. Azonban mivel az olajok felhasználása nem történhet azonnal, tárolásukról gondoskodni kell, ezért szükséges és fontos a lobbanáspont ismerete. Minden esetben ezek mellett figyelembe kell venni azt a tényt is, hogy ezek az anyagok hajlamosak önmelegedésre, ezáltal bizonyos körülmények között bekövetkezhet az öngyulladás is.

A kukorica olaj viszkozitásáról nincsenek olyan irodalmi adatok amelyek alapján meg lehetne határozni a viszkozitását, vagy egyéb fizikai, kémiai adatait.

Az egyetlen irodalmi adat amit találtam az a kukorica olaj át érzékelése utáni állapotot jegyezte csupán fel, ezért ezt fogom közölni.

A választásomat ez is magyarázza: nagyon kevés irodalmi adat van a kukorica olaj felhasználásáról, és az alkoholokkal alkotott vegyületeinek tulajdonságairól. A tanulmány célja most ezeknek a felderítése, amelyet később, számos publikáció alapjául fel lehet majd használni további kísérletek, és mérések elvégzése mellett.

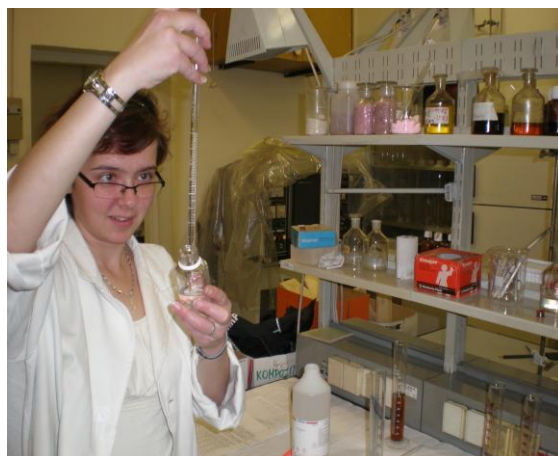
✎ 4.2 Felhasznált adalék anyagok

A mérésekhez a következő analitikai tisztaságú (tehát 99,9 %-os) alkoholokat kevertük hidegen sajtolt kukorica olajhoz 10 és 20 térfogat százalékos arányban.

A felhasznált alkohol fajták megegyeznek a repceolajhoz adott alkoholokkal (ld 4 táblázat)



15.ábra: alkohol kimérése a mintavételhez



16.ábra: alkohol kimérése a mintavételhez pipetta segítségével



17. ábra: az elkészült kukorica olaj- alkohol keverékek mintái

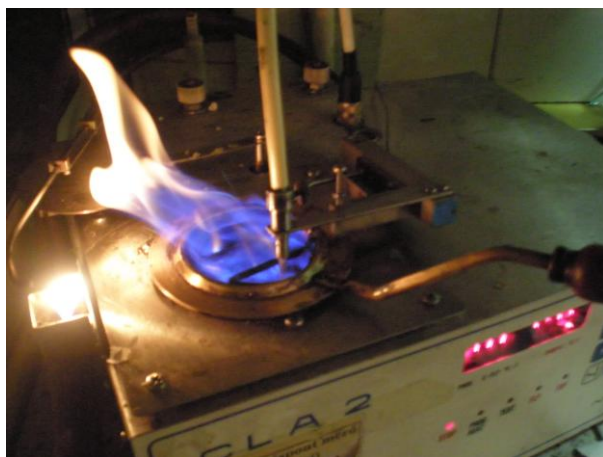
4.3 Lobbanáspont mérés

A lobbanáspont mérésekor csak a nyílttéri lobbanáspontokat vizsgáltuk, minta hiányában a zárttéri lobbanáspont mérésre nem volt lehetőségünk. A mérési adatokat táblázatos formában láthatjuk majd.

A nyílttéri lobbanáspontnál a próba 5 °C-ra lett lehűtve, a mintavevő tégelyt is előzetesen lehűtöttük minden egyes mérés előtt. Nyílt téri lobbanáspont- mérésnél a próbát nyílt tégelyben melegítjük, majd a keletkezett gőzöket egy gyújtóláng segítségével ellobbantjuk. A vizsgálat folyamán Petrotest CLA 2 automatikus lobbanáspont-meghatározó berendezést használtunk. A készülék érzékeny a huzatra, valamint a gyújtóláng nagyságára.



18.ábra: a labor Petrotest CLA 2 készüléke mérés közben



19.ábra: a minta belobbanást követően gyorsan ég

4.4 Mérési eredmények

A 2-propanol mintánál 14 térfogat %-al mértük a lobbanáspontot, mert elfogyott a kukorica olaj mintánk, ennek ellenére ugyan úgy megállapítható volt a lobbanáspontja.

A kapott eredményekből megint jól láthatóvá válik, hogy az alkohol milyen mértékben csökkenti a nyílttéri lobbanáspontokat. Fontos azonban itt is megemlíteni, hogy ez csak általam használt kukorica olajra igaz, ez más minta esetében eltérő adatokat adhat.

Érdekes volt viszont, hogy míg az 1-propanol 10% és 20%-os oldatának a lobbanáspontjai között nincs nagy eltérés, addig a többi mintánál átlag 60°C eltérést tapasztalhatunk. Ez alól megint csak kivételt képez az Isobutanol, ahol mind a két esetben elég „magas” volt lobbanáspont.

12.táblázat: a kukorica olaj-alkohol keverékek lobbanáspontjai

Név	Alkohol térfogatszáz alék	Alkohol lobbanáspontja	Nyílttéri lobbanáspont (°C)	Tűz. Oszt.
Kukoricaolaj	0	-	310	C
Isobutanol	10	25	98,6	C
	20		54,8	C
1-butanol	10	29	91,4	C
	20		22,1	B
1-propanol	10	15	22,4	B
	20		22,6	B
2-propanol	14	11,7	94,8	C
	20		22	B

Az előző méréssel összehasonlítva szintén megállapítható, hogy mind a két propanol csökkenti le legjobban a lobbanáspontokat. A propanol mellett az 1-butanol 20%-os aránya az ami megközelíti ugyan ezt a lobbanáspont értéket.

4.5 Összegzés

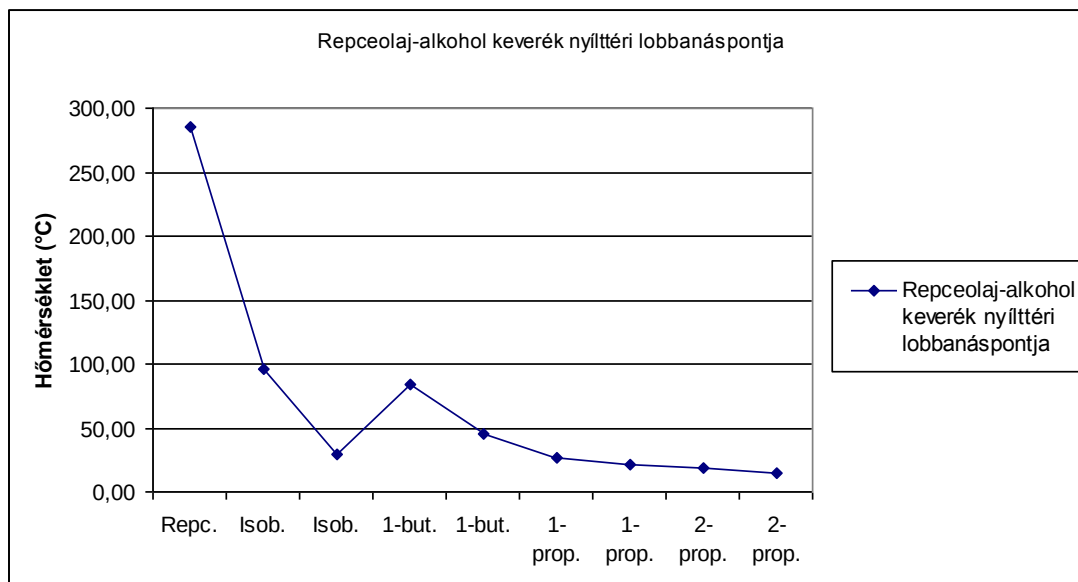
A mérésekből végül megállapítható a keverékek, valamint a nyers kukorica olaj tűzveszélyességi paramétere.

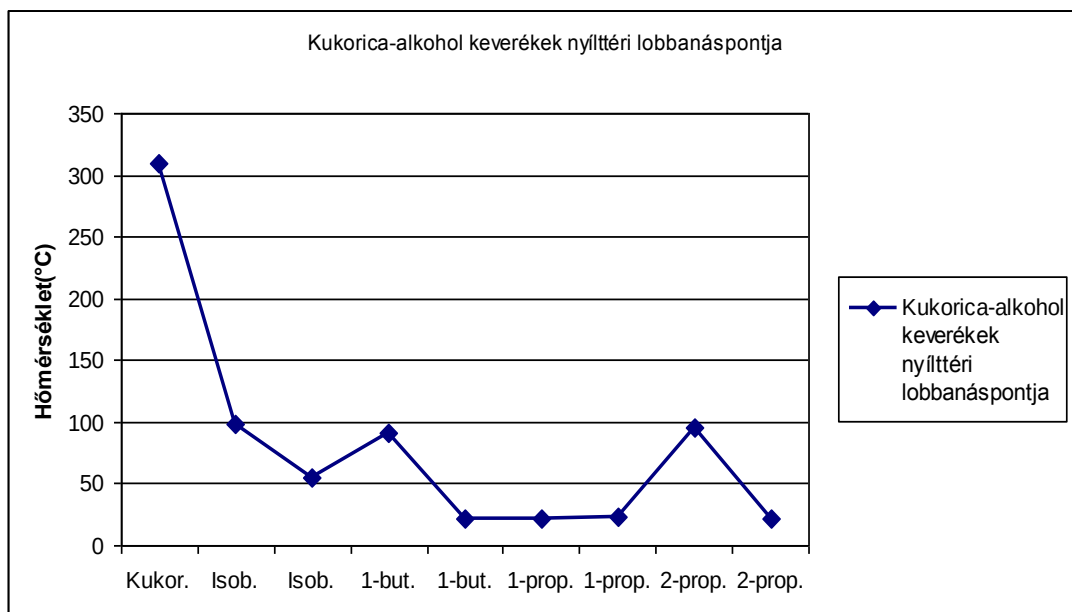
Ez azért is fontos, hiszen irodalmi adatokat erre sehol sem találunk.

Ez tűzvédelmi szempontból is egy hasznos kiindulási pont lehet, további kísérletekhez.

A propanol tehát ebben az esetben is jobban csökkentette a lobbanáspontot, mint a butanol. A butanol erősebb kötésekkkel kapcsolódik a kukorica olajhoz. Mivel az előző kísérlet alapján megállapítást nyert, hogy a két alkoholnak a viszkozitás csökkentő hatása nagyjából megegyezik, ezért javasolnám a butanol használatát, mert az kevésbé tűzveszélyes.

20.ábra: a repce- és a kukorica olaj-alkohol keverékének nyílttéri lobbanáspontjainak összehasonlítása





Irodalomjegyzék:

-Sárközi Eszter: Különböző repcefajtákból előállított dízel üzemanyag vizsgálata

-Nagy Katalin, Halász János, Kiricsi Imre: Biodízel előállítási lehetőségének vizsgálata átészterezéssel

-Magyar bioetanol szövetség: <http://etanol.info.hu/index.html>

-Bioetanol:

http://www.emergia.hu/index.php?option=com_content&task=view&id=45&Itemid=75

-Bioetanol, biodízel: http://belsőseg.blog.hu/2012/03/22/bioetanol_biodizel

- Dr.Kerekes Zsuzsanna, Dr. Penninger Antal, Laza Tamás: Repceolaj valamint repceolaj és magasabb rendű alkoholok tűzveszélyességének meghatározása

- www. Wikipedia.hu

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretném megköszönni mindazok számára akik segítettek a dolgozat elkészítésében!

Először is szeretném megköszönni konzulensemnek Kerekes Zsuzsanna tanár nőnek az áldozatos, és segítőkész munkájáért az anyaggyűjtésben és a kísérletek elvégzésében.

Szeretném megköszönni Beda László tanár úrnak is, a témajavaslatáért.

Továbbá szeretném még megköszönni Sárközi Eszternek (SZIE, Gépész Kar), aki a tanulmány alapötletéhez szolgáltatott rengeteg információt, és a saját méréseit a rendelkezésemre bocsájtotta.

Bízom benne, hogy a következő TDK konferencián ez a tanulmány lehet az alapja egy újabb tudományos munkának!

Budapest, 2012. november 23.