



**XXXII. Országos
Tudományos Diákköri
Konferencia
2015**



**Hulladék eredetű biokomponenst tartalmazó dízelgázolajok
tárolási stabilitása**

Készítette: Tóth Orsolya

Szak: Vegyészmérnöki MSc, II. évfolyam

Témavezető: Dr. Hancsók Jenő, egyetemi tanár

Intézmény: Pannon Egyetem, Mérnöki Kar

Tanszék: MOL Ásványolaj- és Széntechnológiai Intézeti Tanszék

Készítés éve: 2013

Rövidítések jegyzéke

APE	Allylic Position Equivalents	Allil-helyzetű ekvivalens
ASTM	American Society for Testing Materials	-
BAPE	Bis-allylic Position Equivalents	Bisz-allil-helyzetű ekvivalens
EU	European Union	Európai Unió
FAME	Fatty Acid Methyl Ester	Zsírsav-metil-észter
FFA	Free Fatty Acids	Szabad zsírsavak analitikai mérése
HPLC	High Performance Liquid Chromatography	Nagyteljesítményű folyadékkromatográfia
RIP	Rancimat Indukcion Period	Rancimat indukciós periódus
OSI	Oil Stability Index	Olaj Stabilitás Index
OX	Oxidizability	Oxidálhatóság
TBHQ	Tert-butyl-hydroquinon	Terc.-butil-hidrokinon
ULSD	Ultra Low Sulphur Diesel	Nagyon kis kéntartalmú gázolaj
UV	Ultra Violet	Ultraibolya
WWFC	Worldwide Fuel Charter	-

Tartalom

Kivonat	1
1. Bevezetés	2
2. Biokomponens tartalmú dízelgázolajok tárolási stabilitása	3
2.1. Dízelgázolajokban felhasználható biokomponensek	3
2.2. A biodízelek főbb jellemzői	6
2.3. A biodízelek oxidációs stabilitása	8
2.3.1. A minőségi jellemzők változása az oxidáció során	10
▪ 2.3.2. Az oxidációra hajlamos vegyületek	10
▪ 2.3.3. Elsődleges oxidáció	11
▪ 2.3.4. Másodlagos oxidációs termékek	12
2.4. A tárolási stabilitás változását jellemző vizsgálatok	12
2.4.1. Az oxidációs stabilitással összefüggő tulajdonságok	13
2.4.2. Rancimat módszerrel történő oxidációs stabilitás meghatározás	14
2.4.3. Kinematikai viszkozitás	16
2.4.4. Savszám	16
2.4.5. Linolenát savak és észterek koncentrációja	17
2.4.6. Összes szennyeződés mennyisége	17
2.4.7. Jódszám	17
2.4.8. Sűrűség	18
2.5. Oxidációgátló adalékok	18
2.5.1. Tokoferolok	19
2.5.2. Szintetikus antioxidánsok	19
2.6. Következtetések az irodalmi összefoglaló alapján	20
3. Kísérleti rész	21
3.1. Célkitűzések	21
3.2. Felhasznált alapanyagok	21
3.2.1. Felhasznált gázolaj	21
3.2.2. A felhasznált biodízelek	22
3.3. A kísérleti tevékenység	22
3.4. Kísérleti és vizsgálati módszerek	27
3.5. Kísérleti eredmények és értékelésük	27
3.5.1. Rancimat Indukciós periódus	27
3.5.2. Kinematika viszkozitás	31
3.5.3. Sűrűség	32
3.5.4. Savszám	33
3.5.5. Hidegszűrhetőségi határhőmérséklet	35
3.5.6. Víztartalom	35
3.5. Az utóadalékolás hatása	37
4. Összefoglalás	43
Irodalomjegyzék	45
Köszönetnyilvánítás	48

Kivonat

Ez a dolgozat a biokomponens tartalmú dízelgázolajok tárolási stabilitásának vizsgálatával foglalkozik. A jelenleg érvényben lévő EU direktívák az alternatív motorhajtóanyag keverőkomponensek arányának növelését írják elő. Dízelgázolajok esetén a legelterjedtebb bioeredetű keverőkomponens a biodízel, melynek a hosszútávú tárolás során kifejtett hatásait vizsgálni kell. A biodízelek és biodízel/gázolaj elegyek tárolási stabilitását befolyásoló tényezők két csoportba sorolhatók. Egyrészt a biodízel alapanyaga (növényi olaj, használt sütőolaj, stb.) és annak minősége (a biodízelben jelenlévő zsírsavláncok szénatomszáma és a bennük lévő olefines kettőskötések száma), másrészt a tárolási körülmények, azaz a környezet hőmérséklete, a környezetben jelenlévő levegő, víz, fémek és különböző mikroorganizmusok is befolyásolják a stabilitást.

A tárolás során fellépő oxidációs reakciók minőségromláshoz vezetnek. Ezen folyamatok nyomon követése a biodízel/gázolaj elegyek szabványos minőségi jellemzőinek vizsgálatával lehetséges. Kísérleti munkám során vizsgáltam a biodízelek és biodízel/gázolaj elegyek sűrűségét, kinematikai viszkozitását, hidegszűrhetőségi határhőmérsékletét, víztartalmát, savszámát és Rancimat indukciós periódusát a tárolási idő függvényében. Ezentúl tanulmányoztam a csökkent minőségű biodízel minták utóadalékolási lehetőségeit, minőségjavítási céllal.

Az elvégzett vizsgálatok alapján megállapítottam, hogy 7 v/v%-nál nagyobb mennyiségű biodízel bekeverése a gázolajokba az elegyek jelentős minőségromlását (nagyfokú RIP csökkenés, savszámnövekedés) okozza hosszú távú tárolás során, ezért az elegyekbe a tárolás megkezdése előtt oxidációgátló adalék adagolása szükséges. A biodízeleket hat hónapon belül fel kell használni, hogy a tulajdonságai még biztosan megfeleljenek a szabvány előírásainak.

Utóadalékolással javítható a csökkent minőségű biodízelek Rancimat indukciós periódusa, de az utóadalékolt biodízel bekeverésével nyert elegyek tulajdonságai kevésbé kedvezőek, mint a tárolás megkezdésekor adalékolt elegyeké. Ennek oka, hogy az adalékok hatása a tárolás során folyamatos, és hatásuk folyamatosan kisebb lesz.

1. Bevezetés

A fenntartható fejlődés egyik alappillére a mobilitás, amelynek igen jelentős az energiaigénye. A légi, a vízi és a szárazföldi közlekedéshez is motorhatóanyagokra van szükség. A hagyományos, kőolajalapú keverőkomponensek használata a kőolajkészletek kimerüléséhez vezet hosszú távon. Európában a kőolajfüggőség is gondot okoz, mivel az Európai Unió területén nem található akkora mennyiségben gazdaságosan kitermelhető kőolaj, mint amit felhasznál, így igen jelentős az importfüggőség. Az energiafüggőség csökkentésére nemcsak villamos energiát igyekeznek minél nagyobb mennyiségben megújuló forrásból biztosítani, hanem motorhajtóanyag keverőkomponenseket is [1].

Európában elsősorban a dízelgázolaj iránti igény nő folyamatosan. A dízelgázolajokba jelenleg legnagyobb mennyiségben az alternatív keverőkomponensek közül a biodízel keverik be. A biodízel minőségi jellemzője rosszabb a gázolajokétól, így bekeverés esetén azok tulajdonságait is kedvezőtlenül befolyásolhatja, főleg hosszú távú tárolás során. Mivel a biodízeleket egyre elterjedtebben használják, ezért fontos hogy vizsgáljuk tulajdonságainak változását a tárolás során, és megoldást találjunk az esetlegesen fellépő minőségromlás megakadályozásra.

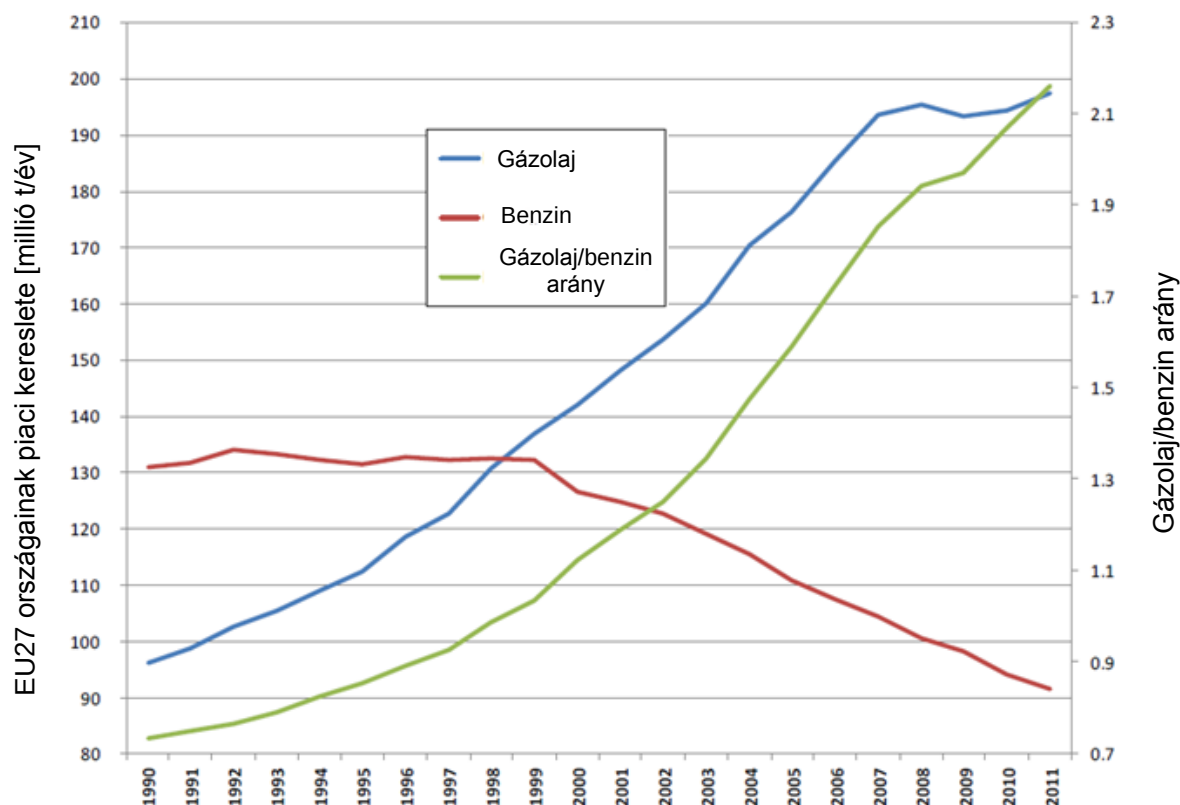
Tudományos diákköri munkám során részletesen foglalkoztam a biodízelek tulajdonságaival, valamint azzal, hogy milyen hatással van a biodízel bekeverés a gázolaj tulajdonságaira. Tanulmányoztam a szakirodalomban közölt tapasztalatokat a biodízel/gázolaj elegyek tárolási stabilitása tématerületen, valamint az azokban javasolt minőségjavítási lehetőségeket, azaz az alkalmazott oxidációgátló adalékokat.

A MOL Ásványolaj- és Széntechnológiai Intézeti Tanszék által rendelkezésemre bocsátott készülékek segítségével méréseket végeztem különböző alapanyagból készült biodízelek, illetve biodízel/gázolaj elegyek tárolási stabilitásának jellemzésére. A kapott eredményekből következtetéseket vontam le a különböző elegyek stabilitására vonatkozóan, valamint megvizsgáltam a tárolási stabilitás növelésének lehetőségeit.

2. Biokomponens tartalmú dízelgázolajok tárolási stabilitása

2.1. Dízelgázolajokban felhasználható biokomponensek

Európában tovább nő a dízelgázolaj iránti igény, miközben a motorbenzin iránti igény enyhe csökkenést mutat. Ennek oka a Diesel-motorok elterjedése és a szállított ipari termékek mennyiségi növekedése. Ezt az 1. ábra szemlélteti [2].



1. Ábra

A motorhajtóanyagok iránti igény alakulása az Európai Unióban

Az ábrán jól látható, hogy a dízelgázolajok iránti igény kismértékű növekedése volt jellemző az elmúlt 20 évben. Ez tovább növeli az eddig kialakult gázolajhiányt és benzinfelesleget Európában, és tovább növeli az EU energiafüggőségét. Az energiafüggőség mellett a szénhidrogén tartalékok csökkenése is egyre növekvő fenyegetést jelent. A fenntartható fejlődés biztosításának érdekében a készletek csökkenéséből adódó hiányt valamilyen alternatív energiahordozóval kell pótolni. Az EU direktívák [2003/30/EK, COM (2006) 848, COM (2006) 34, 2009/28/EK] az alternatív motorhajtóanyag keverőkomponensek arányának növelését írják elő, az energiafüggőség csökkentésének érdekében, részben környezetvédelmi okokból, illetve a szénhidrogén tartalékok csökkenése miatt [3,4,5,6]. Ezek

az irányelvek 2010-re 5,75 % (energiatartalomra vonatkoztatott), 2020-ra 10 % biohajtóanyag felhasználást javasolnak a tagállamoknak.

Az EU szintén direktívában (2006/67/EK) javasolja a tagállamok számára a kőolaj és a kőolajtermékek stratégiai készletezését, a kőolajfüggőség csökkentésének érdekében [7]. A stratégiai készletezés során nagyobb mennyiségű kőolajtermékeket tárolnak viszonylag hosszabb ideig. Ebben az esetben is igen fontos, hogy tárolás után a termékek minősége továbbra is a szabványnak megfelelő legyen. A gázolajok szabványos és a Worldwide Fuel Charter által ajánlott tulajdonságait az 1. táblázat [8] mutatja be.

1. Táblázat
A dízelgázolajok minőségi előírásai

Jellemzők	Európai Unió EN 590:2009 +A1:2010	WWFC 4. kategória (2012)
Cetánszám, legalább	51	55
Sűrűség, 15°C-on, kg/m³, legfeljebb	820-845	820-840
Összes aromástartalom, m/m %, legfeljebb	-	15
Többgyűrűs aromástartalom, m/m %, legfeljebb	8	2
95 ftf%-ig átdesztillált, °C legfeljebb	360	340
Kéntartalom, mg/kg, legfeljebb	10	10
Kinematikai viszkozitás, 40°C-on	2-4,5	2,0-4,0
FAME-tartalom, v/v%, legfeljebb	7	5
Víztartalom, mg/kg, legfeljebb	200	200
Oxidációs stabilitás, h	20	35

A biodízelek jelenleg főként növényolajok felhasználásával készülnek. A növényi olajok és használt sütőolajok alapanyagként történő hasznosításának nagy előnye, hogy megújítható energiaforrásból nyerünk motorhajtóanyagokat, ugyanakkor hátrányuk lehet a nem megfelelő tárolási stabilitás. A dízelgázolajokba kevert, megfelelő szénatomszámú és forráspont-tartományú biohajtóanyagok befolyásolják az üzemanyag tulajdonságait [9].

A 2. táblázatban az alternatív forrásból származó motorhajtóanyag keverőkomponensek lehetséges csoportosítása látható. Ezek közül gázolaj frakciókba elsősorban a biodízeleket, jóval kisebb mértékben a biogázolajat és a szintetikus gázolajat keverik be [10].

2. Táblázat
Az alternatív forrásból származó hajtóanyagok csoportosítása

GENERÁCIÓK			
Első	Második	Harmadik	Negyedik
• bioetanol • növényolajok • biodízelek • előzőek + kőolaj-alapanyagú hajtóanyagok elegyei	• biogázolajok, bioJET (trigliceridek hidrogénezése és izomerizálása) • bioetanol lignocellulózból • biobutanol • biokomponensek molekula-alkotóként • biometán (biogáz)	• szintetikus (bio)benzin és gázolaj szintézisgázból • szintetikus benzin és gázolaj (lepárlási bioolajok hidrokrakkolása) • bioparaffinok cellulózból, szénhidrátból • dimetil-éter (DME)	• (bio)hidrogén • szintetikus (bio)metán • (bio)metanol • (bio)elektromos áram (közvetett módon energiatelepekhez) • γ-valero-lakton • még nem ismertek

A főként növényi alapanyagból készült zsírsav-metil-észter (FAME) környezetterhelő hatása kisebb, mint a szénhidrogén alapú motorhajtóanyagoké, élelciklusa alatt a CO₂ kibocsátása is kisebb. Ennek ellenére a szabványban is korlátozzák a bekeverhető mennyiséget, mert kedvezőtlenül befolyásolhatja a hajtóanyagok tulajdonságait. Ezért nagyon fontos a biokomponens tartalmú gázolajok tárolási stabilitásnak vizsgálata, illetve a tárolási stabilitás növelésére irányuló kutatások folytatása.

A gázolajfrakciókban alkalmazott biokomponensek néhány minőségi jellemzője a 3. táblázatban található [10].

3. Táblázat

Szintetikus gázolajok, biogázolajok, biodízelek és hagyományos gázolajok főbb minőségi jellemzői

Jellemző	MSZ EN 14214:2012 biodízel (téli minőség)	Biogázolaj	Szintetikus (bio)gázolaj	MSZ EN 590:2009+A1: 2010 dízeltgázolaj (téli minőség)
Sűrűség (g/cm³)	0,860–0,900	0,775–0,785	0,770–0,785	0,820–0,845
Cetánszám	min. 51	75–90	66–81	min. 51
Zavarosodáspont (CFPP), °C	< (-5)	kb. (-15) – (-25)	kb. 0 – (-25)	< (-20)
Fűtőérték, MJ/kg	kb. 38	kb. 44	kb. 43	kb. 43
Fűtőérték, MJ/dm³	kb. 34	kb. 34	kb. 34	kb. 36
Többgyűrűs aromástartalom, %	0	0	0	max. 8
Kéntartalom, mg/kg	<10	<1	<10	<10

Jelenleg a biodízel a legnagyobb mennyiségben alkalmazott biohajtóanyag Diesel-üzemű motorral hajtott gépjárművek esetén, amely különböző növényolajokból vagy állati zsiradékokból állítható elő (a triglicerid metanollal történő átészterezésével). Ázsiában pálmaolajból, az Amerikai Egyesült Államokban szójaolajból, az Európai Unió országaiban pedig repceolajból állítanak elő leggyakrabban biodízelt [11]. Környezetvédelmi szempontból fontos hatása a klímaváltozással összefüggésbe hozható üvegházhatású gázok emissziójának csökkentéséhez, és a nagyvárosok levegőminőségének javításához való hozzájárulás.

2.2. A biodízelek főbb jellemzői

A biodízel legalább 96,5% zsírsav-metil-észter (FAME) tartalmú gázolaj keverőkomponens, amely önmagában nem alkalmas Diesel-motorok hajtóanyagának. Számos alapanyagból, például repce-, napraforgó-, pálma-, szója-, sütőolajok vagy állati zsiradékok metanollal történő átészterezésével állítható elő. Az átészterezés során az olajok, zsírok és zsírsavak egy része nem alakul át. Ezek az anyagok kedvezőtlen tulajdonságaik miatt nem alkalmasak hajtóanyag keverőkomponensek, ezért azokat a termékelegyből eltávolítják. A Diesel-motorok növényolaj-zsírsav-metil-észter hajtóanyagával szemben támasztott követelményeket és a vizsgálati módszereiket tartalmazza a 4. táblázat.

4. Táblázat

Diesel-motorok növényolaj-zsírsav-metilészter hajtóanyagával szemben támasztott követelmények, vizsgálati módszerek (MSZ EN 14214:2012)

Jellemzők	Mértékegység	Követelmények		Vizsgálati módszer
		legalább	legfeljebb	
Észtartalom	% (m/m)	96,5		EN 14103
Sűrűség 15°C-on	g/cm ³	0,860	0,900	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Kinematikai viszkozitás 40°C-on	mm ² /s	3,50	5,00	EN ISO 3104
Lobbanáspont	°C	101	–	prEN ISO 3679
Kéntartalom	mg/kg	–	10,0	prEN ISO 20846 prEN ISO 20884
Kokszosodási maradék (10%-os lepárlási maradékból)	% (m/m)	–	0,30	EN ISO 10370
Cetánszám		51,0		EN ISO 5165
Szulfáthamu tartalom	% (m/m)	–	0,02	ISO 3987
Víztartalom	mg/kg	–	500	EN ISO 12397
Összes szennyeződés	mg/kg	–	24	EN 12662
Rézlemez-korrózió (3 óra, 50°C)	fokozat	1. osztály		EN ISO 2160
Oxidációs stabilitás, 110°C	óra	8,0	–	EN 14112
Savszám	mg KOH/g		0,50	EN 14104
Jódszám	g I ₂ / 100 g		120	EN 14111
Linolénsav-metilészter	% (m/m)		12,0	EN 14103
Politelítetlen-metilészter (>=4 kettős kötés)	% (m/m)		1	
Metanoltartalom	% (m/m)		0,20	EN 14110
Monoglicerid-tartalom	% (m/m)		0,70	EN 14105
Diglicerid-tartalom	% (m/m)		0,20	EN 14105
Triglicerid-tartalom	% (m/m)		0,20	EN 14105
Szabad glicerintartalom	% (m/m)		0,02	EN 14105 EN 14106
Összes glicerintartalom	% (m/m)		0,25	EN 14105
I. fémcsoport (Na+K)	mg/kg		5,0	EN 14108 EN 14109
II. fémcsoport (Ca+Mg)	mg/kg		5,0	prEN 14538
Foszfortartalom	mg/kg		4,0	EN 14107

A biodízel számos hátrányos tulajdonsággal rendelkezik [8]:

- a hagyományos gázolajnál kevésbé stabil, ezért a hajtóanyagban keletkező oxidációs termékek problémákat okozhatnak,
- több olefines kettős kötést is tartalmazhat, ezért nem megfelelő az oxidációs stabilitása,
- adalékolás szükséges a kinematikai viszkozitás nagymértékű növekedésének elkerülésére,

- higroszkopikus anyag; a nagy víztartalom növeli a korrózió és a mikrobák növekedésének és szaporodásának kockázatát,
- az injektáló rendszeren kialakuló lerakódások elkerülésére detergens adalék bekeverése szükséges,
- zavarosodási pontja körüli hőmérsékleten előfordulhat szilárd anyagok kiválása, ezért hidegszűrhetőségi problémákat okozhat,
- megnövelheti a lerakódások képződését,
- a nitrogén-oxid kibocsátást is növeli,
- festékekkel érintkezve oldhatja azokat.

Csak megfelelő szintű adalékolással biztosíthatóak a biodízel motorhajtóanyagok megfelelő teljesítmény jellemzői, biztonságos tárolása, szállítása és kezelése. Általában szükséges a dízelgázolajok esetén alkalmazott adalékok (cetánszámnövelők, oxidáció- és korróziógátlók, folyásjavítók, detergens-diszpergens, demulgeátorok, sztatikus feltöltődésgátlók stb.) alkalmazása [9].

2.3. A biodízelek oxidációs stabilitása

A motorhajtóanyagok stabilitása azoknak a minőségromlást előidéző folyamatoknak való ellenállását jelenti, amelyek megváltoztatják a tulajdonságait, és nem kívánatos vegyületeket képeznek. Ha ezek a folyamatok könnyen lejátszódhatnak, akkor a hajtóanyag instabil. A minőségromlás többféle mechanizmus szerint történhet:

- oxidáció vagy autooxidáció, a környező levegő oxigéntartalmával történő érintkezés hatására
- termikus vagy termikus-oxidációs bomlás, hő hatására
- hidrolízis, víz vagy nedvesség hatására
- mikrobiológiai szennyeződés, baktériumok vagy gombák hatására [12].

Az oxidációs stabilitás azt mutatja, hogy oxigén jelenlétében milyen mértékben játszódnak le oxidációs reakciók a hajtóanyagokban, környezeti hőmérsékleten. Oxidáció során a biodízel minőségromlásának mértéke a Diesel-motorok működési körülményei között több tényezőtől függ: a biodízel alapanyagától, a gyártási módszertől, adalékok és szennyezők jelenlététől, tárolási és kezelési körülményektől, de ugyanakkor függ a tároló és a szállító rendszertől is.

A környezetinél jelentős mértékben magasabb hőmérséklet hatására bekövetkező minőségromlást a termikus stabilitás írja le; ennek ismerete a magas hőmérsékletű hajtóanyag befecskendező rendszer miatt fontos.

A hosszú távú tárolás során a hajtóanyag általános stabilitását jellemzi a tárolási stabilitás, a tárolás során az első három említett mechanizmus szerint is lejátszódhat minőségromlás [13].

A zsírsav-metil-észterek egyik legfontosabb tulajdonsága az oxidációs stabilitás. Biodízelek esetén főképpen a hosszú távú tárolás során kifejtett hatást kell vizsgálni [14,15]. A biodízel az oxidációnak a hagyományos gázolajoknál kevésbé áll ellen [16]. Az oxidációs mechanizmussal lejátszódó folyamatok során oxidációs termékek keletkeznek, amelyek kedvezőtlenül befolyásolhatják az hajtóanyag jellemzőit, ronthatják annak minőségét és ezáltal a motor teljesítményét is [17]. Tárolás során lerakódás is keletkezhet bennük. Ezek és a gyantaszerű anyagok keletkezését a biodízelek használata során meg kell akadályozni [18]. A régebbi vagy rossz minőségű biodízel tartalmazhat akár olyan oxidációs termékeket is, amelyek drasztikusan lecsökkenthetik a hajtóanyag adagoló berendezés élettartamát [19].

Az oxidációs folyamatok során savak, oldhatatlan üledékek és lerakódások keletkezhetnek. Az oldhatatlan anyagok eltömődésekhez vezethetnek a vezetékekben és a szűrőkön. A korrozív vegyületek a motorban idézhetnek elő problémákat. A biodízel könnyebben bekövetkező minőségromlása a felhasználás szempontjából hátrányos tulajdonság, de környezetvédelmi szempontból előnyös, hiszen biológiai úton könnyebben lebontható a hagyományos gázolajnál [20].

Az oxidáció során nagy molekulatömegű, oldhatatlan üledékek és gyantaszerű vegyületek keletkeznek polimerizációs reakciók eredményeképpen. Ez az alkatrészekben kialakuló lerakódásokhoz és szűrhetőségi problémákhoz vezethet [21]. Az ilyen reakciók során keletkező vegyületek a kinematikai viszkozitás növekedését eredményezik, és eltömődésekhez vezethetnek. Olyan polimerek is keletkezhetnek, amelyek a biodízelben ugyan oldhatóak, de gázolaj elegyekben nem, így kiválhatnak a bekeverés után [22]. Akár a biodízel és a gázolaj két külön fázisra történő szétválása is bekövetkezhet nagymértékű oxidáció esetén, ami szivattyúzhatósági és injektálhatósági problémákat okoz.

Az oxidáció termékei a hajtóanyagrendszer teljesítményét negatívan befolyásolják. A lerakódások főleg az injektorok és a hajtóanyag szivattyú alkatrészeinek esetén okoznak problémát [23]. Ha kémiai reakciók játszódnak le a biodízelben, rövidebb szénláncú savak és aldehidek keletkeznek. A rendszerben korróziót okozhatnak ezek a savas karakterű vegyületek, továbbá a rendszer nagyobb mértékű kopását okozzák [21]. A rozsdaképződés folyamata is elindul víz jelenlétében, melyet gyorsít az oxidáció során keletkező savak és hidroperoxidok jelenléte [24].

2.3.1. *A minőségi jellemzők változása az oxidáció során*

A hajtóanyag kémiai szerkezetének változása jelentős változást eredményezhet a motor teljesítményében és emissziójában. Ha ez a változás elég jelentős és káros, úgy az oxidált hajtóanyagot használó motor működése már nem felel meg a gyártó által meghatározott céloknak, illetve a károsanyag kibocsátás is nő [21,24]. Változik a gyulladáspont, a kinematikai viszkozitás és a cetánszám. A biodízel stabilitása befolyásolhatja a kenőolaj oxidációs stabilitását is.

A tiszta biodízelek és a biodízel/gázolaj elegyek égése tökéletlen, ami az injektor szórófejének kokszosodásához, a motor szennyeződéséhez, a dugattyúgyűrű beragadásához és a kenőanyagok szennyeződéséhez vezet [25]. A kenőolaj szennyeződése és a benne lejátszódó polimerizációs reakciók során keletkező termékek kinematikai viszkozitás növekedést okoznak. Gyakori probléma lehet biodízel használat esetén a hajtóanyag szűrő eltömődése és az injektor nem megfelelő működése.

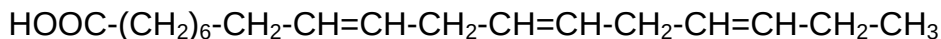
A biodízel színe sárgáról barnára változik az oxidáció hatására, ehhez szúrós, ecetes szag párosul, csökken a fűtőérték, nő a cetánszám, a kinematikai viszkozitás és a savszám, valamint a képződő polimerek eltömődéseket okoznak [26].

▪ 2.3.2. *Az oxidációra hajlamos vegyületek*

A biodízelek stabilitását molekulaszervezetük nagymértékben befolyásolja. A növényi eredetű olajokban megtalálhatóak többszörösen telítetlen zsírsavak, amelyek szénláncai a kettős kötések között metilén-csoportot tartalmaznak. Ezek kritikusak az instabilitás szempontjából [23]. Az allil- és bisz-allil- helyzetű csoportok különösen hajlamosak az oxidációra. Allil-helyzetű az a metilén-csoport, amely csak egy kettős kötéssel szomszédos, bisz-allil-helyzetű az, amelyik két kettős kötés között helyezkedik el.

Az oxidáció relatív sebessége a különböző szerkezetű zsírsavakra: 1 az oleátoké (konjugált szerkezet), 41 a linolátoké (allil-helyzetű metilén-csoportot tartalmazó), 98 a linolenátoké (bisz-allil-helyzetű metilén-csoportot tartalmazó). A különböző szerkezetű, biodízelben előforduló zsírsavakra egy-egy példa látható a 2. ábrán. A legtöbb biodízel jelentős mennyiségű észterét tartalmazza az ilyen szerkezetű savaknak, ezzel befolyásolja a hajtóanyag oxidációs stabilitását. Kis mennyiségű többszörösen telítetlen zsírsav jelenléte is nagymértékben csökkenti az oxidációs stabilitást [15, 38].

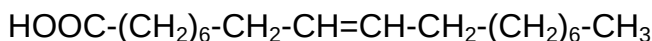
linolénsav



linolsav



olajsav

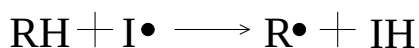


2. Ábra Különböző szerkezetű zsírsavláncok

▪ 2.3.3. Elsődleges oxidáció

A telítetlen zsírsavak oxidációjának általános mechanizmusa a szabadgyökös láncreakció lépéseivel megegyezik, az iniciáló peroxid képződés után számos úton másodlagos termékek keletkeznek: savak, aldehidek, dimerek és polimerek [18]. A láncreakció három fő lépése az iniciálás, láncnövekedés, befejezés. Általános példa a reakciókra:

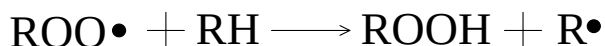
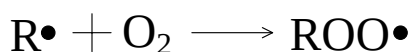
Első lépés: Iniciálás



Az iniciátor gyök a zsírsav szénláncról egy hidrogén elvonással új gyököt hoz létre. Az iniciátor gyök biodízelek esetén leginkább fémkatalizált mechanizmussal keletkezik, mert azt már a nyomokban előforduló fémek is katalizálhatják. [27].

Második lépés: Növekedés

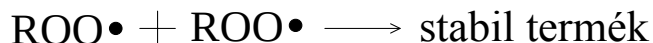
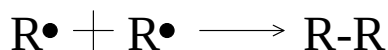
A zsírsav gyök reakcióba lép a molekuláris oxigénnel, így peroxid gyök keletkezik, ami igen instabil, hidroperoxidot képez, mellette új zsírsav gyök is kialakul. Ezek a gyökös láncreakció alaplépesei. Az új gyök reagál oxigénnel, míg újabb hidroperoxid keletkezik.



Ez a legnagyobb mértékben lejártszódó reakció. A hidroperoxid képző reakció határozza meg az oxidáció fokát. A viszonylag gyenge kötésű allil-helyzetű szénatomhoz kapcsolódó hidrogének elérhetősége és reakciókészsége határozza meg az oxidációra való hajlamot [27].

Harmadik lépés: befejezés

A befejező lépésben két szabad gyök összekapcsolódik.



Ez olyan esetben játszódhat le, amikor annyira magas a gyökök koncentrációja, hogy van lehetőségük reakcióba lépni egymással [28]. Alacsony hőmérsékleten a peroxi gyökök egy molekulává kapcsolódnak össze, oxigén kilépése közben:



Az oxidáció iniciáló periódusa alatt az karbonsav koncentráció nagyon alacsony marad egy ideig, ezt hívják „indukciós periódusnak”, amit az oxidációra való relatív hajlam határoz meg. Az indukciós periódus után az ROOH koncentráció ugrásszerűen megnő, jelezve ezzel az oxidáció gyors fázisának kezdetét [23].

▪ 2.3.4. Másodlagos oxidációs termékek

A biodízelekben a telítetlen kötést tartalmazó molekulák elsődleges oxidációs termékei az allil-hidroperoxidok. Ezek nem stabilak, bonyolult bomlási folyamatok során többféle másodlagos oxidációs terméké alakulhatnak [18]:

- aldehidek: hexanal, heptanal,
- alifás alkoholok,
- formiát-észterek,
- rövidebb szénláncú zsírsavak, például hangyasav [29],
- polimer vegyületek is kialakulhatnak: a peroxidok a zsírsav láncok allil- vagy bisz-allil pozíciójú szénatomjaival reakcióba léphetnek: dimereket és oligomereket képezhetnek, amelyek jelenléte növeli a kinematikai viszkozitást.

2.4. A tárolási stabilitás változását jellemző vizsgálatok

Több tulajdonsággal jellemezhető a biodízelek és a biodízel/gázolaj elegyek oxidációs stabilitása, melyek mind más szempontból adnak információt a hajtóanyag stabilitásáról. Az analitikai eljárások egy része az anyag oxidációra való hajlamát jelzi, míg más mérések az oxidáció termékeinek koncentrációját vizsgálják. Léteznek olyan bonyolult tesztek is, amelyek során gyorsítják az oxidáció folyamatát, például a bevezetett oxigén mennyiségének szabályozásával, közben megnövelik a hőmérsékletet, és az oxidáció termékeit figyelik, így követik a hajtóanyag oxidációval szembeni ellenállását. Esetenként mérik a keletkező

szűrhető, oldhatatlan vegyületek mennyiségét, vagy követik a savszám változását; ebben az esetben az oxidáció fokáról kapnak információt.

Az oxidációs stabilitási vizsgálatok egy lehetséges csoportosítása aszerint lehetséges, hogy milyen tulajdonságot mérünk: kezdeti hajtóanyag összetétel, elsődleges oxidáció termékei, másodlagos oxidáció termékei, fizikai tulajdonságok, egyéb oxidációs stabilitást jelző paraméterek. A biodízelek oxidációs stabilitásának vizsgálatára a leggyakrabban alkalmazott mérések a következők [30]:

- Összetétel analízis
 - ◆ Gáz és/vagy folyadék kromatográfiás módszerek
 - ◆ Különböző összetételen alapuló mutatók mérése: jódszám, APE (allil-helyzetű ekvivalens), BAPE (bisz-allil-helyzetű ekvivalens), OX (oxidálhatóság)
 - ◆ FFA (Szabad zsírsavak analitikai mérése), szabad és összes glicerintartalom mérés
 - ◆ Elektromágneses spektroszkópia
- Elsődleges oxidációs termékek koncentrációjának mérése
 - ◆ Peroxid érték
- Másodlagos oxidációs termékek koncentrációjának mérése
 - ◆ Anizidin érték (aldehidtartalom)
 - ◆ Savszám
 - ◆ Polimerek koncentrációja
 - ◆ Szűrhető, oldhatatlan anyagok mennyisége
- Fizikai tulajdonságok
 - ◆ Kinematikai viszkozitás és sűrűség mérés
- Gyorsított oxidációs tesztek
 - ◆ Olaj Stabilitási Index, Rancimat indukciós periódus mérés
 - ◆ Túlnyomás alatt végzett differenciál pásztázó kalorimetriás mérés.

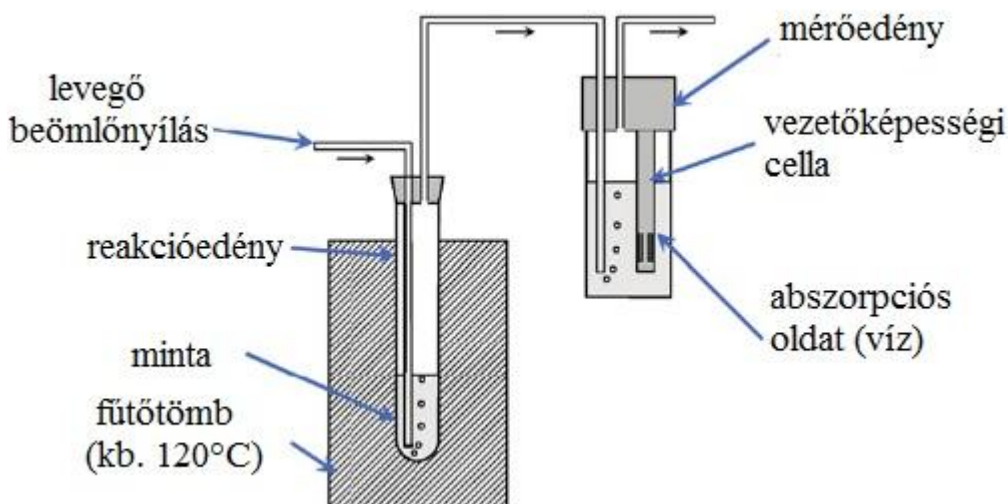
2.4.1. Az oxidációs stabilitással összefüggő tulajdonságok

Az oxidációs termékek megjelenése befolyásolja az érzertartalmat, az összes szennyeződést, a savszámot, a kinematikai viszkozitást és a sűrűséget, így ezen jellemzők változása jelzi az oxidációs minőségromlás folyamatát. A hidroperoxidok keletkezése a fűtőértékre, a gyulladáspontra és a cetánszámmra lehet hatással. Egyéb tulajdonságokat is befolyásolhat az oxidációs folyamatok előrehaladása: víztartalom, rézlemez korrózió, kokszosodási maradék. A biodízel a tárolás során „öregszik”, ekkor minősége viszonylag gyorsan „romolhat” és tulajdonságai eltérhetnek a szabványban előírt értéktől [30].

2.4.2. Rancimat módszerrel történő oxidációs stabilitás meghatározás

A biodízelek oxidációs stabilitásának meghatározására fejlesztették ki azt a vizsgálati módszert, amellyel az oxidációra való hajlamot mérik, ami a telítetlen észter tartalommal hozható kapcsolatba [15,25]. A Rancimat módszer úgy vizsgálja a biodízelek, zsírok és olajok oxidációs stabilitását, hogy felgyorsítja az oxidációs folyamatot, a minta hőmérsékletét a szobahőmérséklet fölé emeli és szabályozott levegő áramot vezet rajta keresztül. A Rancimat módszer fontos része a biodízel hajtóanyagok és elegyeik szabványos méréseinek [20].

A 3. ábrán látható az automata Rancimat készülék mérési elve, amely során 10 l/h levegőt vezetnek át a reakcióedényben található 3 g mintán, és azt a fűtőtömb segítségével 110°C-ra melegítik [30]. A mintán keresztüláramló levegő magával viszi a benne lévő másodlagos oxidációs termékeket, azaz az illó, vízzoldható, rövid szénláncú karbonsavakat a mérőedénybe. A mérőedényben desztillált vizet alkalmaznak abszorpciós oldószerként, melynek vezetőképességét elektród cellákkal folyamatosan mérik. Az oxidáció folyamata a savak feldúsulását okozza a vízben, ezt a cella vezetőképességének megnövekedése jelzi. Az elsődleges oxidáció termékeinek, a hidroperoxidoknak a bomlásával keletkezik az illékony hangyasav [23].



3. Ábra

A Rancimat mérési módszer vázlatos bemutatása

A mérhető vezetőképesség változás kezdetben kicsi, mert ekkor a minta oxidációja lassú. Az oxidáció fokozatos gyorsulásával folyamatosan emelkedik a vezetőképességi görbe, szinte exponenciális növekedést mutat. A görbe gradiense egy maximum értékig emelkedik, aztán csökken. Az automata Rancimat szoftver segítségével értékeli az indukciós periódust, a

vezetőképesség időfüggő második deriváltjának maximális értékének kiszámításával. Az indukciós periódus a mérés időtartama addig a pontig, amíg a vezetőképességi görbében inflexiós pont következik be [20].

A szabvány (MSZ EN 14214:2012) szerint a biodízel indukciós periódusa minimum 8 óra, 110°C hőmérsékleten, és 10 l/óra levegő áram mellett [25]. Ezt a minimális értéket oxidációgátló adalék nélkül nehezen teljesíti a biodízelek többsége; összehasonlításképpen egy nagy stabilitású, kis kéntartalmú gázolaj indukciós periódusa körülbelül 36 óra [16,31].

Az oxidációs viselkedés nagyon hőmérsékletfüggő, ami megerősíti azt a megfigyelést, miszerint az alacsonyabb tárolási hőmérséklet jelentősen késlelteti az oxidációs folyamatok beindulását. Megállapították, hogy 10°C tárolási hőmérsékleten akár kétszer annyi idő is lehet, mire beindulnak az oxidációs folyamatok, mint 20°C-on. Ebből az következik, hogy az alacsony hőmérsékleten való tárolás jó módszer lehet az oxidáció késleltetésére [12]. Állandó hőmérsékleten is végeztek kísérleteket, ekkor 0-5000 mg/kg között változtatták a szintetikus oxidációgátló adalék koncentrációját. A megfigyelés során az oxidációgátló mennyiségének növelésével a tárolhatóság időtartamában jelentős volt a növekedés [32]. A növekedés mértéke az adalék mennyiségének növelésével fokozatosan csökkent, végül az indukciós periódus állandó értéket vett fel egy bizonyos adalék-koncentráció felett.

A tárolási élettartam becslése Rancimat indukciós periódus mérés segítségével megbízhatatlan lehet, mivel nem veszi számításba, hogy az oxidáció mechanizmusa változik alacsonyabb hőmérsékleten. Megállapították, hogy csupán a hőmérséklet emelésével csak a reaktivitást lehet mérni. Mivel az aktiválási energia és a gáz oldhatósága hőmérsékletfüggő tulajdonságok, ezért a magas hőmérsékleten történő öregítés nagymértékben eltérő eredményeket mutathat, mint a hosszú idő alatt, környezeti hőmérsékleten történő természetes öregedés. Ezek a gyorsított Rancimat módszer korlátai, azaz a módszer nem helyettesítheti a biodízel tulajdonságainak valódi tárolási körülmények között történő változásainak vizsgálatát [30,33].

A Rancimat módszer alkalmas annak szemléltetésére, hogy milyen hosszú ideig áll ellen a biodízel az oxidáció körülményeinek. Tanulmányok azt az általános összefüggést állapították meg, hogy 2 óránál hosszabb indukciós periódusú mintákban kisebb oldhatatlan anyag mennyiség mutatható ki, azaz kisebb mértékű bennük a polimerizációs reakciók lezajszódása [18].

Az előzőekben ismertetett módszer a tiszta biodízel minták vizsgálatára alkalmas; 2 v/v%-nál nagyobb biodízel tartalmú hagyományos gázolajok esetén módosított eljárás alkalmazható [34]. Ez szinte azonos az előző módszerrel, de 3 g helyett 7,5 g mennyiségű

minta, 150 mm helyett 250 mm hosszúságú reakcióedény és 60 ml desztillált víz szükséges hozzá. Mivel a szénhidrogéneknek a metil-észterekhez képest nagyobb az illékonyságuk, ezért szükségesek ezek a változtatások. A nagyobb illékonyság a minta nagyobb mértékű párolgásához vezethet. A biodízel/dízelgázolaj elegyek indukciós periódusának szabványos minimum értéke 20 óra 110°C-on, az európai szabvány szerint [35].

2.4.3. Kinematikai viszkozitás

A másodlagos oxidációs folyamatok során polimerek keletkeznek, amelyek növelik a kinematikai viszkozitást. A további polimerizációs reakciók a szűrőket eltömítő gyantaszerű anyagok és üledékek kialakulásához vezethetnek. Ezért az oxidáció a kinematikai viszkozitás mérésével is nyomon követhető. A szabványos mérés automata készülékkel történik, szabályozható hőmérsékletű fürdőt és üveg kapilláris viszkozimétert használnak. A készülék méri azt az időt, amely alatt egy bizonyos mennyiségű folyadék átfolyik a viszkoziméteren a gravitációs erő hatására; ezt a készülék kinematikai viszkozitássá számítja át.

A szabvány kinematikai viszkozításra vonatkozó előírása szabályozza a különböző molekulatömegű zsírsavalkotók részarányát (rövid vagy túl hosszú szénláncú zsírsavak jelenléte). A szabványos kinematika viszkozitás érték a hagyományos gázolajokénál valamivel nagyobb, 2,0-4,5 mm²/s. Nagyobb kinematika viszkozitás jellemző a használt sűrűolajokból készült biodízelek esetén, mint a növényolajból készülteknél, mert nagyobb a transz-zsírsav és telített zsírsav tartalmuk, így ezekre magasabb felső korlátot, 5,0 mm²/s értéket ír elő a szabvány [36].

2.4.4. Savszám

A savszám felvilágosítást ad a biodízel mintában lévő zsírsavak és ásványi savak mennyiségéről. Korrozíót és lerakódásokat okoz a nagy savassággal rendelkező hajtóanyag, elsősorban a hajtóanyag injektorokon. A savszám térfogatos analízissel határozható meg, hígított etanolos kálium-hidroxid oldat segítségével [36]. Oldószerben oldják fel a mintát, majd KOH oldatot adagolnak hozzá, a végpontot pH detektorral mérik. A savszám az a mg-ban kifejezett KOH mennyiség, ami 1g biodízel minta semlegesítéséhez szükséges [20]. A savszám jól használható a minőségromlás nyomon követésére, mert a tárolás során minőségromlás előrehaladtával nő az értéke. Először peroxidok képződnek az észterek oxidációjával, majd ezek komplex reakciók során továbbalakulnak, például reaktívabb aldehidekké, amelyekből másodlagos oxidáció során savak képződnek. Az oxidációs minőségromlás, vagy az észterek víz jelenlétében, hidrolizációval alkoholokká történő átalakulásának mértéke megállapítható a savszám figyelésével [16].

Mind a FAME alapanyag, mind a késztermék biodízel esetén fontos szerepe van a minőség-ellenőrzésben a savszámnak. A FAME alapanyagának maximális savszáma 1,0 mg KOH/g lehet, mert a magasabb savszámú alapanyag csökkenti a bázis-katalizált átészterezés hozamát azzal, hogy semlegesíti a katalizátort, amelynek során szappanok keletkeznek. Sav-katalizált észterezéssel ajánlott a biodízel gyártás a magas savszámú alapanyagokból, ennek során metil-észterek képződnek szabad zsírsavakból. A sav-katalizált reakció a bázis-katalizált átészterezés első lépése is lehet [20].

2.4.5. Linolenát savak és észterek koncentrációja

A metil-linolenát oxidációra való hajlama miatt annak mennyisége a biodízelben maximálisan 12 % lehet. Így nem zárja ki a magas olajsav tartalmú repceolaj alapanyagként való használatát, ami Európában a biodízel gyártás fő alapanyaga [36]. A FAME- és az észtertartalom csökken az oxidációfok növekedésével, így ez a mérés is használható az oxidáció folyamatának nyomon követésére [37]. Mind a linolenát savak, mind az észterek tartalma gázkromatográfiás módszerrel mérhető a szabvány szerint.

2.4.6. Összes szennyeződés mennyisége

Szabványos mérés, ami a teljes szennyezőanyag mennyiség meghatározására alkalmas. Egy szűrési vizsgálat, mellyel az oldhatatlan szennyezők mennyisége állapítható meg. A vizsgálat során vákuum segítségével adott mennyiségű mintát szűrnek át egy előre meghatározott tömegű, meghatározott porozitású szűrőn. Az oldhatatlan anyagokkal együtt mossák és szárítják a szennyezett szűrőt, majd lemérik a tömegét. A szennyezők tömegét a minta tömegéhez képest adják meg mg szennyező/ kg minta mértékegységben [30].

2.4.7. Jódszám

A jódszám egy stabilitási index, amivel szerves vegyületek esetén a telítetlenség mértéke jellemezhető, azaz a kettőskötések számáról ad felvilágosítást. Több kettőskötés esetén nagyobb a jódszám. Definíciója szerint az a grammban megadott jód mennyiség, ami meghatározott körülmények között 100 g minta vizsgálatakor elfogy [20]. Az egyes metil-észterek jódszáma majdnem megegyezik az alapanyagul szolgáló trigliceridekével, de ha az átészterezéshez hosszabb szénláncú alkoholt használnak, akkor csökken [25]. Ez az egyik legrégebbi és leggyakrabban használt módszer az olajokban és észterekben található kettős kötések mennyiségének meghatározására [23].

A jódszám függ a telítetlen komponensek molekuláris tömegétől. A jódszám megmutathatja a biodízel polimerizációra és üledékképzésre való hajlamát is. A szabvány szerint meghatározott maximális értéke 120g I₂/100g.

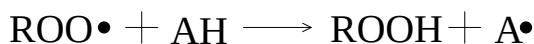
A jódszám a kettőskötések átlagos mennyiségéről ad felvilágosítást a mintában, nem a pontos természetéről. Az észterláncban lévő kettőskötések eloszlásáról nem ad információt, így az allil- és bisz-allil-helyek ismeretlenek maradnak [38]. Mivel a lejátszódó reakcióban minden kettőskötés egyformán reagál, így reaktivitásukat egyformának veszi, emiatt nem lehet az oxidációs stabilitás előrejelzője. Ugyanakkora jódszám tartozhat a különböző szerkezetű zsírsavláncokhoz, ugyanakkor teljesen eltérő oxidációs viselkedést mutathat a két egyforma jódszámú minta [20]. Továbbá a nagyobb mértékben oxidált mintának kisebb a jódszáma, azaz az öregedő minták jódszáma kisebb [20].

2.4.8. Sűrűség

A biodízel sűrűségét különböző hőmérsékleteken, speciális sűrűségmérővel mérik, szabályozott hőmérsékletű fürdő segítségével [36].

2.5. Oxidációgátló adalékok

Az oxidációgátlók jól alkalmazhatóak biodízelek oxidációs stabilitásának szabályozására, mert gátolják az oxidációs folyamatokat. Hatásmechanizmusuk alapján kétféle oxidációgátló van, lánchasító és hidroperoxid bontó adalék. A biodízel gyártók szinte kizárólag a lánchasító fajtát alkalmazzák. Ezen belül a két általánosan használt vegyülettípus a fenolok és az aminok. Ezek közül csak a fenol-típusúakat alkalmazzák növényolajok és észterek esetén [23]. Működésük általános mechanizmusa:



AH: oxidációgátló



Az oxidációgátlók megszakítják a további átalakulással járó láncreakciót úgy, hogy az autooxidációban képződő peroxidgyökökkel stabilis végterméket képeznek. Az oxidációgátló könnyebben adja le a hidrogént, mint a növényolajok és az észterek. Az oxidációgátló szabadgyök vagy stabil, vagy stabil molekulává alakul, ami az oxidációs folyamatokhoz nem járul hozzá.

A hidroperoxid bontó oxidációgátlók a hidroperoxiddal reagálva alkohollá alakítják őket, miközben oxidált formába kerülnek.

A növényolajokban és észterekben természetes oxidációgátló is jelen lehet, és lehet alkalmazni mesterséges adalékot is. Az oxidációgátlók hatékonyságát oxidációs stabilitás növelő hatása alapján értékelik [30].

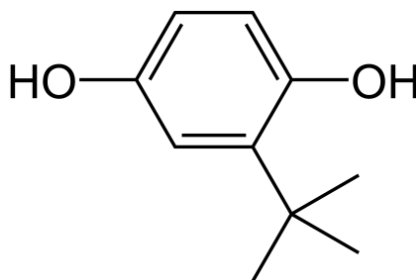
2.5.1. *Tokoferolok*

A tokoferol, azaz az E-vitamin, jól ismert antioxidáns, különböző mértékben van jelen a növényolajokban. Jelenléte függ az olaj előállítási eljárásától is. Feldolgozás után maradhat 500-1000 mg/kg tokoferol a növényolajokban. Ha desztillációs eljárásnak vetik alá, a teljes mennyiséget eltávolítják [23]. A tokoferol természetes jelenléte a biodízelben a feldolgozási eljárástól függ. Van olyan biodízel előállító eljárás, amelyik a metil-észterek tisztítására desztillációs lépést alkalmaz. A repceolaj nagy tokoferol tartalma miatt a repceolajból készült biodízelnél nagy az oxidációs stabilitása. A szójaolajok 500 és 3000 mg/kg közötti antioxidáns-, tokoferol-, szterol- és tokotirenol-tartalmúak. Ezek mennyiségét nem csökkentik a FAME gyártás lépései [18].

A tokoferolok fenol típusú antioxidánsok, négy izomer formájuk létezik: alfa, béta, gamma és delta. Mindegyik izomernek ugyanaz az alapvető kémiai felépítése: egy gátolt aromás fenol szerkezethez kötődik egy hosszú-láncú fitil csoport. A különböző alapanyagból készült növényolajokban különböző mennyiségben és összetételben van jelen a tokoferol négy módosulata. A leghatékonyabbak a gamma és a delta izomerek. Ez az antioxidáns az állati zsiradékokban csak nyomnyi mennyiségben van jelen. Az eddig végzett kutatások szerint a természetesen jelenlévő tokoferolok mennyisége optimális a növényolajokban, vagyis további adagolásuk nem jár további előnyökkel, sőt néhány esetben csökkenti a stabilitást. A szintetikus antioxidánsoknál sokkal kevésbé hatásosak. A tokoferolok mennyiségét mérhetik HPLC módszerrel, vagy alkalmazhatnak elektromos potenciál, illetve színspektrum mérésen alapuló módszereket is [23].

2.5.2. *Szintetikus antioxidánsok*

A szintetikus antioxidáns adalékok többféle vegyületet tartalmaznak, melyek együttesen járulnak hozzá az oxidációs stabilitás növeléséhez. Néhány mesterséges antioxidáns adalékelegy tartalmaz tercier butil-hidrokinont (TBHQ), pirogallolt (PY) és propil-gallátot (PG). Ezeket általában elegendő 200-1000 mg/kg közötti koncentrációban alkalmazni. A 2,6-di-tercier-butil-4-metilfenol (BHT) szintetikus antioxidáns az egyik leghatékonyabb a szénhidrogén üzem- és kenőanyagokban, de az egyik legkevésbé hatékony a zsírsavak esetén. Biodízelek esetén a TBHQ a legjobb teljesítményt nyújtó adalék [20,23]. Ez a TBHQ szerkezetével magyarázható, mivel aromás gyűrűn két hidroxil-csoportot tartalmaz, így a természetes antioxidánsoknál több helyen tud komplexet kialakítani. Ezt szemlélteti a 4. ábra [39].



4. Ábra
A tercier-butil-hidrokinon szerkezete

2.6. Következtetések az irodalmi összefoglaló alapján

A biodízel számos hátrányos tulajdonsággal rendelkezik: kevésbé stabil, mint a hagyományos gázolaj, higroszkopikus anyag, hidegszűrhetőségi problémákat okozhat, megfelelő teljesítmény jellemzőit, biztonságos tárolását, szállítását és kezelését csak megfelelő szintű adalékolással lehet biztosítani.

A biodízel tökéletesen elegyedik a dízelgázolajjal. Az elegy kinematikai viszkozitása, sűrűsége, gyulladáspontja, dermedéspontja, zavarosodáspontja annál magasabb, minél nagyobb a biodízel térfogatszázalékban megadott aránya az elegyben. Az elegyek fűtőértéke magasabb a biodízelekénél, de alacsonyabb a gázolajokénál.

A motorhajtóanyagok stabilitása azoknak a minőségromlást előidéző folyamatoknak való ellenállását jelenti, amelyek megváltoztatják a tulajdonságait, és nem kívánatos vegyületeket képeznek. Akkor instabil a hajtóanyag, ha ezek a folyamatok könnyen lejátszódhatnak. A hajtóanyag kémiai szerkezetének változása jelentős változást okozhat a motor teljesítményében és emissziójában. A biodízel befolyásolhatja a kenőolaj oxidációs stabilitását is.

Az oxidáció nyomon követésére számos vizsgálati módszer létezik; van az elegyek fizikai tulajdonságait vizsgáló, és van a keletkező termékeket vizsgáló módszer is. A kísérleti részben ilyen módszerekkel vizsgáltam az oxidáció mértékét.

3. Kísérleti rész

3.1. Célkitűzések

Kísérleti munkám során vizsgáltam különböző használt sütőolaj tartalmú (10,30,50%) növényolajból készült biodízelek és a MOL Dunai Finomítójából származó gázolaj 7 és 10% biodízel tartalmú elegyének, valamint a biodízelek minőségi jellemzőinek változását hosszútávú tárolás során. További célom volt meghatározni a bekeveréskor alkalmazott különböző adalékok hatását, illetve a minőségromlást „szenvedett” elegyek utólagos minőségjavítási lehetőségeit.

3.2. Felhasznált alapanyagok

3.2.1. Felhasznált gázolaj

A felhasznált gázolaj a MOL NyRt által a Tanszék rendelkezésére bocsátott nagyon kis kéntartalmú („kénmentes”) gázolaj volt, melynek tulajdonságait az 5. táblázat tartalmazza. A táblázat adataiból jól látható, hogy a felhasznált gázolaj tulajdonságai megfelelnek a szabványban előírtaknak, kivéve a téli minőség CFPP előírásának.

5. Táblázat
A bekeveréshez használt gázolaj tulajdonságai

Minőségi jellemző	C1	MSZ EN 590:2009+A1:2010
Sűrűség, 15,6°C, kg/m ³	835,4	820-845
Kéntartalom, mg/kg	4	legf. 10
Nitrogéntartalom, mg/kg	54	-
Kinematikai viszkozitás 40°C, mm ² /s	2,814	2,0-4,5
CFPP, °C	-15	legf. -20 (téli) legf. +5 (nyári)
Lobbanáspont (Pensky-Martens), °C	64	legalább 55
Engler-desztilláció, °C		
kezdő forráspont	191	-
10 ftf%	220	-
30 ftf%	250	-
50 ftf%	274	-
70 ftf%	304	-
90 ftf%	340	-
végforráspont	361	-

3.2.2. A felhasznált biodízelek

A vizsgálatok során felhasznált 10,30 és 50% használt sütőolaj tartalmú növényolajból készült biodízelek főbb minőségi jellemzőit és zsírsavösszetételét a 6. táblázat tartalmazza.

6. Táblázat
A felhasznált biodízelek tulajdonságai

Minőségi jellemző		C2	C3	C4
Sűrűség, 15,6°C, kg/m ³		878,9	879,2	879,2
Kéntartalom, mg/kg		3	5	6
Nitrogéntartalom, mg/kg		39	72	95
Kinematikai viszkozitás 40°C, mm ² /s		4,483	4,500	4,517
Savszám, mgKOH/g		0,11	0,19	0,33
Jódszám, gI ₂ /100g		160	166	171
Zsírsavösszetétel, %				
palmitinsav	C16:0	6,6	9,5	13
pamitolajsav	C16:1	0,3	0,4	0,6
sztearinsav	C18:0	2,2	2,9	3,6
olajsav	C18:1	60,4	57,5	53,6
linolsav	C18:2	20,1	20,6	21,3
linolénsav	C18:3	8,1	6,9	5,7
arachinsav	C20:0	0,6	0,5	0,5
ejkozénsav	C20:1	1,2	1	0,9
behénsav	C22:0	0,3	0,3	0,3
erukasav	C22:1	-	-	-
lignocerinsav	C24:0	-	-	-

3.3. A kísérleti tevékenység

A minták elkészítése során az előzőekben bemutatott alapanyagok segítségével 7 és 10% biodízel tartalmú elegyeket állítottunk elő, amelyeket aztán fémkannákban, azaz napfénytől és nedvességtől elzártan tároltunk környezeti hőmérsékleten. A mintákat öt különböző adalékolási módszer alkalmazásával készítettük el. Az előállított minták jelét és összetételét a 7. táblázat tartalmazza. A mintavételt és a minták analitikai vizsgálatát kéthetente végeztem.

7. Táblázat
A tárolási stabilitási vizsgálatokra készített minták jelölései és összetétele

Minta neve	Felhasznált FAME	Felhasznált gázolaj	Adalékolási módszer	Bekeverési arány
C5	C2	C1	1. Teljesítménycsomag (225 mg/kg)	B7
C6	C2	C1	2. Biostable 403 (500 mg/kg)	B7
C7	C2	C1	3. Lubco3022 (500 mg/kg)	B7
C8	C2	C1	4. Teljesítménycsomag +Biostable 403	B7
C9	C2	C1	5. Teljesítménycsomag +Lubco3022	B7
C10	C2	C1	1. Teljesítménycsomag (225 mg/kg)	B10
C11	C2	C1	2. Biostable 403 (500 mg/kg)	B10
C12	C2	C1	3. Lubco3022 (500 mg/kg)	B10
C13	C2	C1	4. Teljesítménycsomag +Biostable 403	B10
C14	C2	C1	5. Teljesítménycsomag +Lubco3022	B10
C15	C3	C1	1. Teljesítménycsomag (225 mg/kg)	B7
C16	C3	C1	2. Biostable 403 (500 mg/kg)	B7
C17	C3	C1	3. Lubco3022 (500 mg/kg)	B7
C18	C3	C1	4. Teljesítménycsomag +Biostable 403	B7
C19	C3	C1	5. Teljesítménycsomag +Lubco3022	B7
C20	C3	C1	1. Teljesítménycsomag (225 mg/kg)	B10
C21	C3	C1	2. Biostable 403 (500 mg/kg)	B10
C22	C3	C1	3. Lubco3022 (500 mg/kg)	B10
C23	C3	C1	4. Teljesítménycsomag +Biostable 403	B10
C24	C3	C1	5. Teljesítménycsomag +Lubco3022	B10
C25	C4	C1	1. Teljesítménycsomag (225 mg/kg)	B7
C26	C4	C1	2. Biostable 403 (500 mg/kg)	B7
C27	C4	C1	3. Lubco3022 (500 mg/kg)	B7
C28	C4	C1	4. Teljesítménycsomag +Biostable 403	B7

7. Táblázat (Folytatás)
A tárolási stabilitási vizsgálatokra készített minták jelölései és összetétele

Minta neve	Felhasznált FAME	Felhasznált gázolaj	Adalékolási módszer	Bekeverési arány
C29	C4	C1	5. Teljesítménycsomag +Lubco3022	B7
C30	C4	C1	1. Teljesítménycsomag (225 mg/kg)	B10
C31	C4	C1	2. Biostable 403 (500 mg/kg)	B10
C32	C4	C1	3. Lubco3022 (500 mg/kg)	B10
C33	C4	C1	4. Teljesítménycsomag +Biostable 403	B10
C34	C4	C1	5. Teljesítménycsomag +Lubco3022	B10
C1	-	C1	-	-
C2	C2	-	-	-
C3	C3	-	-	-
C4	C4	-	-	-

Kísérleti rész

3.4. Kísérleti és vizsgálati módszerek

Az előzőekben ismertetett analitikai vizsgálatok közül a kísérleti munkám során a Rancimat módszert alkalmaztam, mert az oxidáció mértékét ezzel a méréssel lehet leginkább ellenőrizni. Mértem továbbá kinematikai viszkozitást, amellyel a polimerizációs reakciók lejátszódását lehet nyomon követni. Ugyanebből a célból mértem a minták sűrűségét is. A savszám mérés segítségével az oxidációs reakciók során keletkező savas vegyületek mennyiségéről kaptam információt. Ezeken a tulajdonságokon kívül mértem a CFPP-t, ami az egyik legfontosabb alkalmazástechnikai tulajdonság (a felhasználhatóság szempontjából igen jelentős paraméter). A lejátszódó reakciók mértékének követésére víztartalom mérést is végeztem. A 8. táblázatban felsorolt érvényes szabványokban előírt vizsgálati módszereket, az azokban előírt precizitási adatok betartásával alkalmaztam.

8. Táblázat
Az alkalmazott vizsgálati módszerek

Vizsgált jellemző	Alkalmazott szabványos vizsgálati módszerek
Oxidációs stabilitás (biodízel), (Rancimat készülék, GreenLab Kft.)	MSZ EN 14112:2004 MSZ EN 15751:2009
Kinematikai viszkozitás 40 °C-on	MSZ EN ISO 3104:1996
Savszám	MSZ 11723
CFPP (hidegszűrhetőségi határhőmérséklet)	MSZ EN 116:1999
Víztartalom (Potenciometriás Karl-Fischer titrátor, GreenLab Kft.)	MSZ EN ISO 12937:2001
Sűrűség 15,6 °C-on	MSZ EN ISO 12185:1998

3.5. Kísérleti eredmények és értékelésük

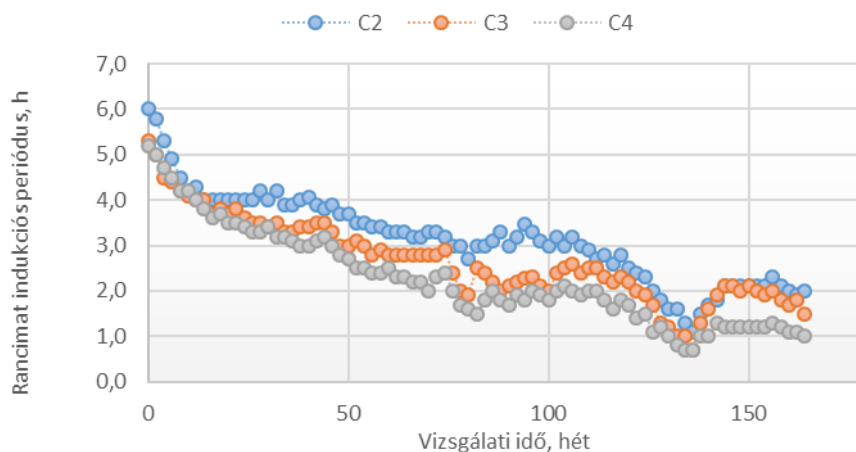
A 2010 óta folyó kísérletekbe bekapcsolódva vizsgáltam, hogy a reális tárolási körülmények milyen hatással vannak az öregedési folyamatokra és az elegyek tulajdonságaira. A tárolás során a mintákat nedvességtől és napfénytől elzárt helyen tároltuk, levegővel csak a mintavételkor érintkeztek, azonban ki voltak téve a környezeti hőmérséklet változásainak.

3.5.1. Rancimat Indukciós periódus

Az oxidációs stabilitás vizsgálatára a Rancimat módszert alkalmaztam. Mivel az oxidációs stabilitás értéke a szabvány szerint biodízelek esetén minimum 8 h, gázolajok

esetén a WWFC által ajánlott értéke pedig minimum 35 h, ezért a vizsgálata nagyon fontos. A Rancimat módszer segítségével meghatározott oxidációs stabilitás értékeket, valamint azok változását a kísérlet megkezdése óta eltelt időszakban szemlélteti az 5-9. ábra.

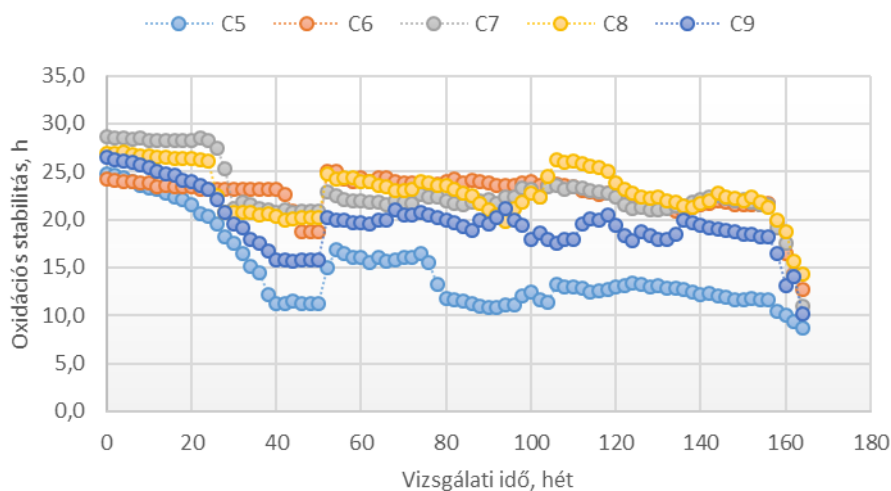
A Rancimat módszer -érzékenysége miatt- jól tükrözi a minőségromlási folyamatok lefutását, ezért alkalmazzák elterjedten a tárolási stabilitás vizsgálatoknál. A tiszta biodízel minták esetében az oxidációs stabilitás értéke csökkent az idő előrehaladtával, a 5. ábrán látható módon, ami a szakirodalmi tapasztalatok alapján is várható volt.



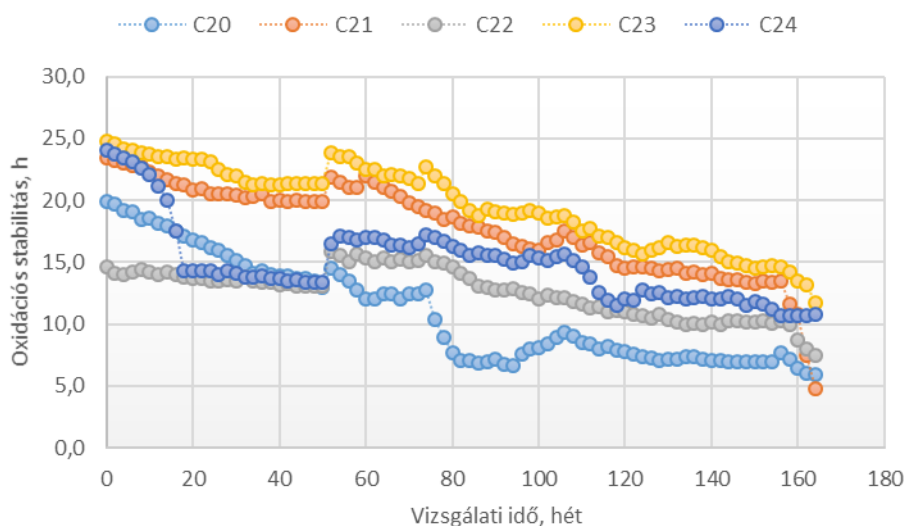
5. Ábra
A biodízelek oxidációs stabilitásának változása

Az 6. és a 7. ábrák a különböző adalékolási módszerek hatását szemléltetik. Azzal magyarázható az 52. héten az indukciós periódus hirtelen bekövetkező megnövekedése, hogy ebben az időben változott meg a szabványban előírt Rancimat módszer. A módosított Rancimat módszer a biodízelt tartalmazó gázolaj elegyek esetében 3 grammról 7,5 grammra emelte a vizsgálati minta mennyiségét.

Kísérleti rész

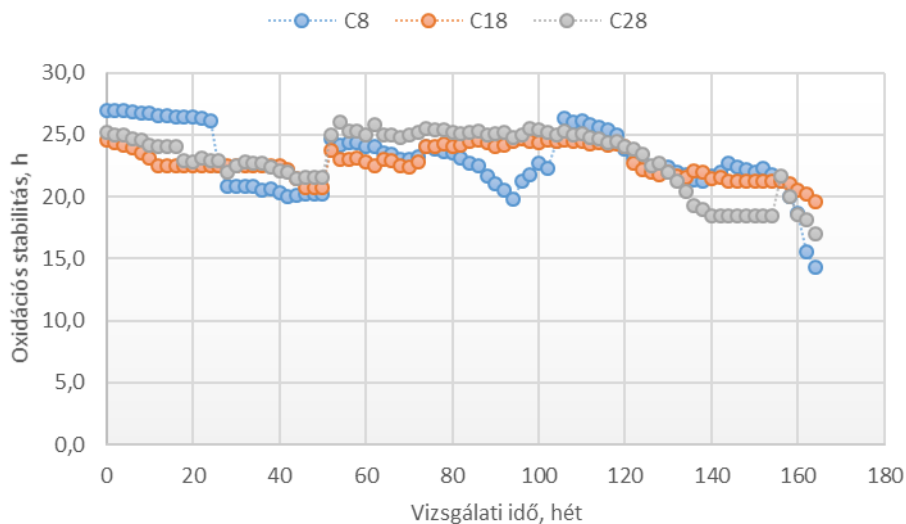


6. Ábra
7% C2 biodízel tartalmazó gázolaj elegyek oxidációs stabilitásának változása



7. Ábra
10% C3 biodízel tartalmazó gázolaj elegyek oxidációs stabilitásának változása

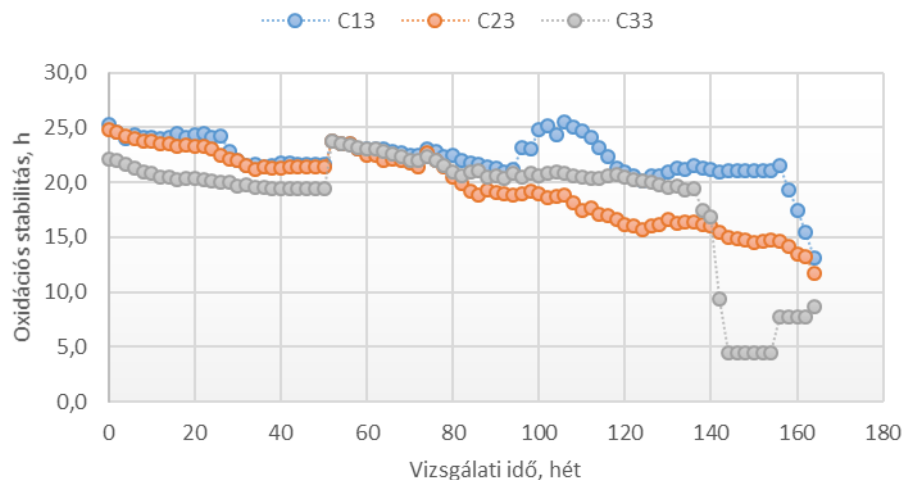
A 7% C2 biodízel tartalmú minták közül a RIP érték alapján a 4. jelű adalékolási módszer tűnik a leghatékonyabbnak, ezért ezt kiemeltem, és egy külön ábrán is bemutatom. A 8. ábrán látható, hogy a 4. jelű adalékolási módszer mellett a minták szinte egész idő alatt kielégítették a szabványban előírt legalább 20 óra értéket.



8. Ábra

4. adalékolási módszerrel kezelt és 7% biodízel tartalmazó gázolaj elegy oxidációs stabilitásának változása

A 9. ábrán a 10% biodízel tartalmú elegyek Rancimat indukciós periódusának változása látható a 4. jelű adalékolási módszer esetén. A 80. hét előtt az összes minta teljesítette a szabványos értéket.



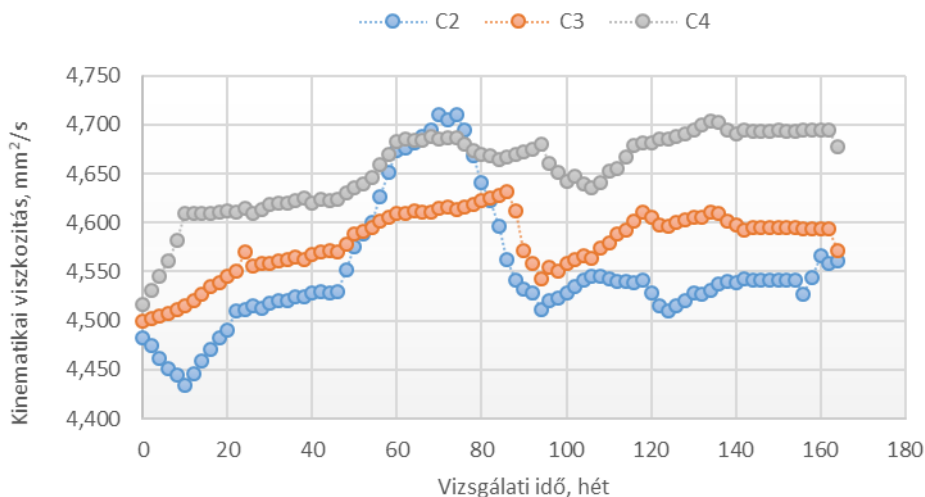
9. Ábra

4. adalékolási módszerrel kezelt és 10% biodízel tartalmazó gázolaj elegy oxidációs stabilitásának változása

A többi adalékolási módszer alkalmazásakor a minták oxidációs periódusa általában meredeken csökkent, rövid idő alatt a szabványos értéket már nem érte el, függetlenül a biodízel bekeverési arányától.

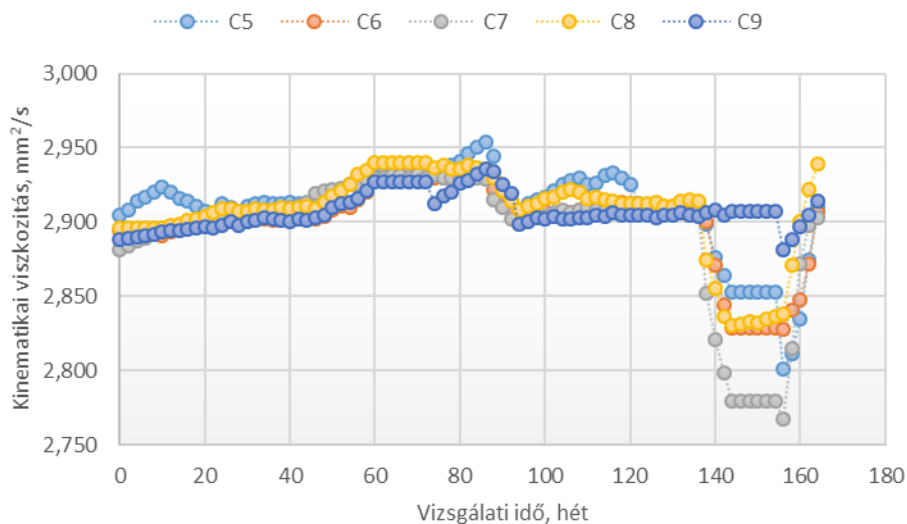
3.5.2. Kinematika viszkozitás

Ez a tulajdonság szintén szabványban rögzített, dízelgázolajok esetén 2,0-4,5, biodízelek esetén 3,5-5,0 mm²/s érték. A minták kinematika viszkozitásának változását mutatják be a 10-12. ábrák.



10. Ábra

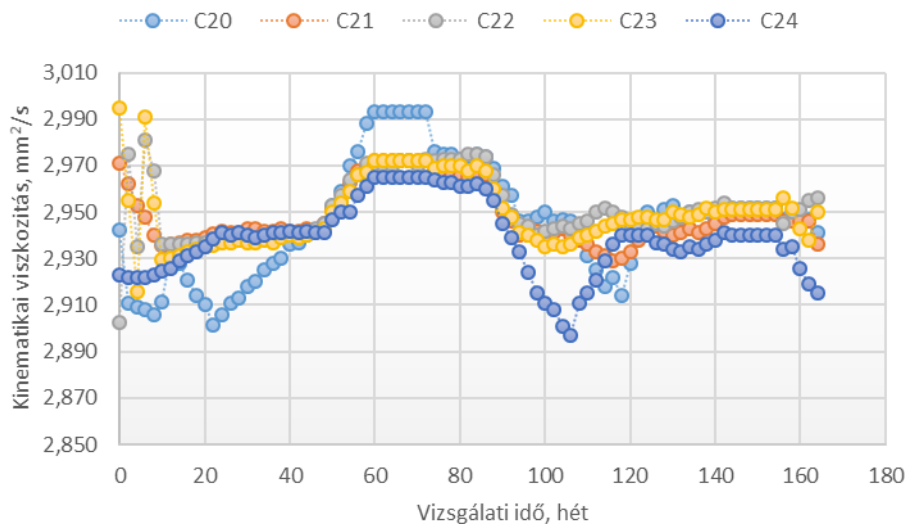
A biodízelek kinematikai viszkozitásának változása



11. Ábra

7% C2 biodízelt tartalmazó gázolaj elegy kinematikai viszkozitásának változása

Sem a 7%, sem a 10% biodízel tartalmú elegyek, sem a tiszta biodízelek nem lépték át a szabványban előírt határokat. A változás minden esetben kismértékű volt, az adalékolás sem volt rá jelentős hatással.



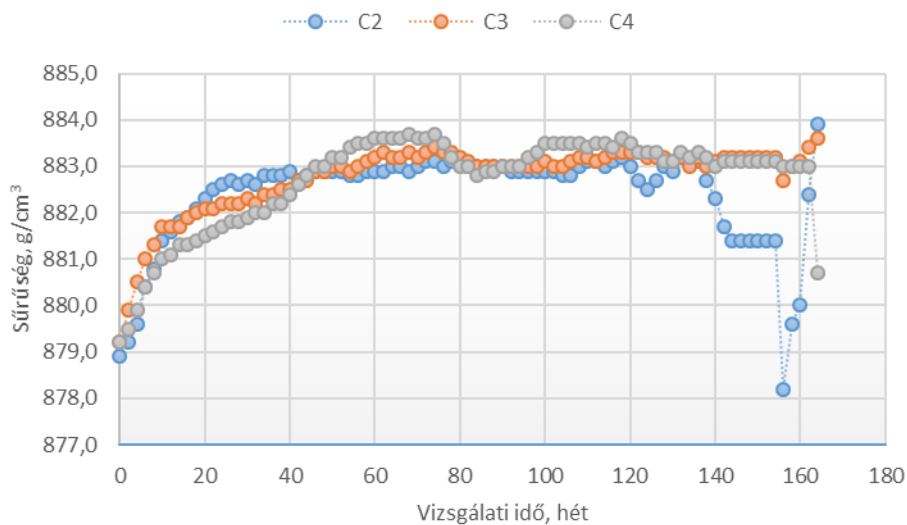
12. Ábra

10% C3 biodízel tartalmazó gázolaj elegy kinematikai viszkozitásának változása

Megállapítottam, hogy a minőségromlás nyomon követéséhez nem elég érzékeny a kinematikai viszkozitás mérés, ugyanakkor alkalmazástechnikai szempontból fontos, szabványos tulajdonság, amelynek változását figyelemmel kell kísérni.

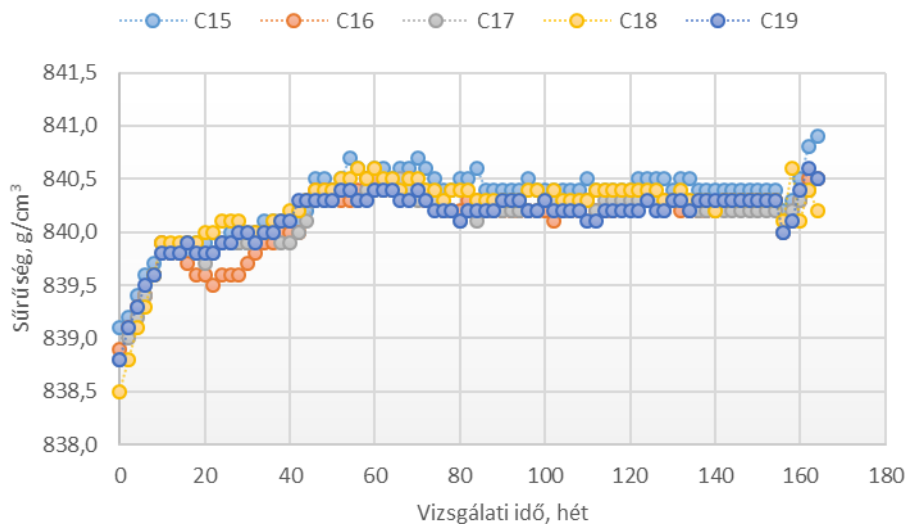
3.5.3. Sűrűség

A sűrűsége vonatkozó előírás gázolajok esetén $820-845 \text{ kg/m}^3$, biodízelek esetén $860-900 \text{ kg/m}^3$. A minták sűrűségének változását mutatják be a 13-15. ábrák. A 13. ábrán jól látható, hogy a tiszta biodízelek sűrűsége kezdeti növekvő tendencia után egy viszonylag állandó értékre állt be, végig a szabványos értéktartományon belül maradva.

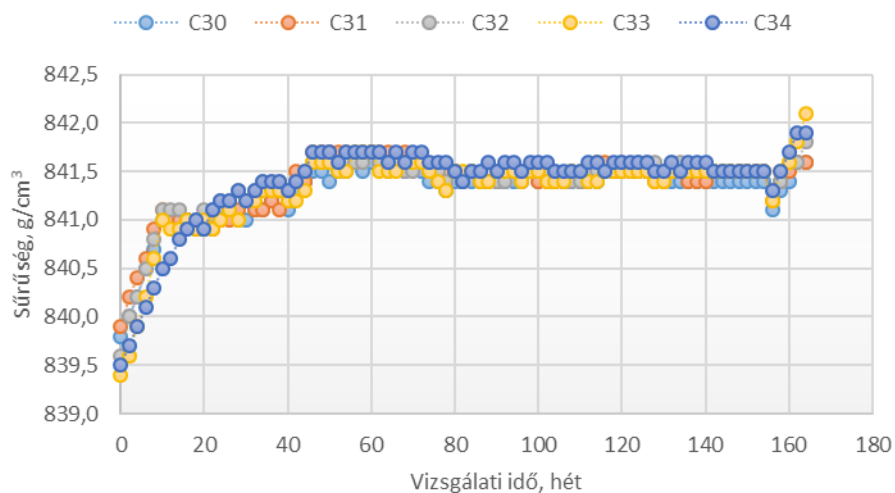


13. Ábra

A biodízelek sűrűségének változása



14. Ábra
7% C3 biodízelt tartalmazó gázolaj elegy sűrűségének változása



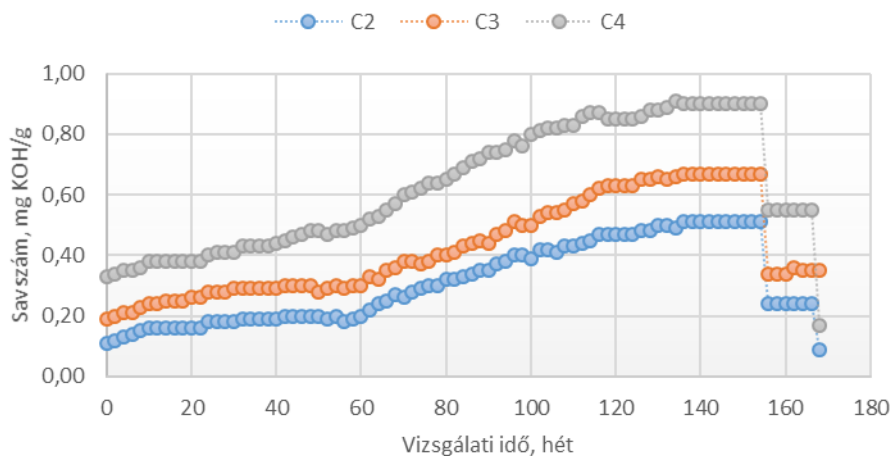
15. Ábra
10% C4 biodízelt tartalmazó gázolaj elegy sűrűségének változása

A biodízelekre jellemző tendencia figyelhető meg a 7 és 10% biodízel tartalmú elegyek esetén is (14. és 15. ábrák). Az eredmények ebben az esetben is a szabványos értékhatárokon belül maradtak. A különböző adalékok sem befolyásolták jelentősen a minták sűrűségét. Tehát a sűrűség sem alkalmas az oxidációs folyamatok nyomon követésére, vizsgálata a szabványnak való megfelelés miatt fontos.

3.5.4. Savszám

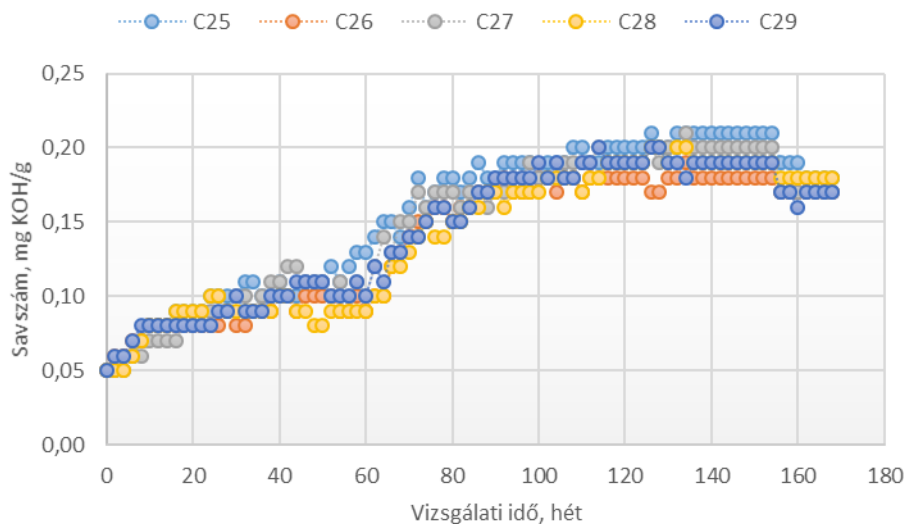
A biodízelekben lejátszódó oxidációs reakciók eredményeképp keletkező savas komponensek mennyiségi mutatója a savszám. A savszámra a szabványban előírt legfeljebb

érték biodízelek esetén 0,5 mg KOH/g. A minták savszámának változását mutatják a 16-18. ábrák.

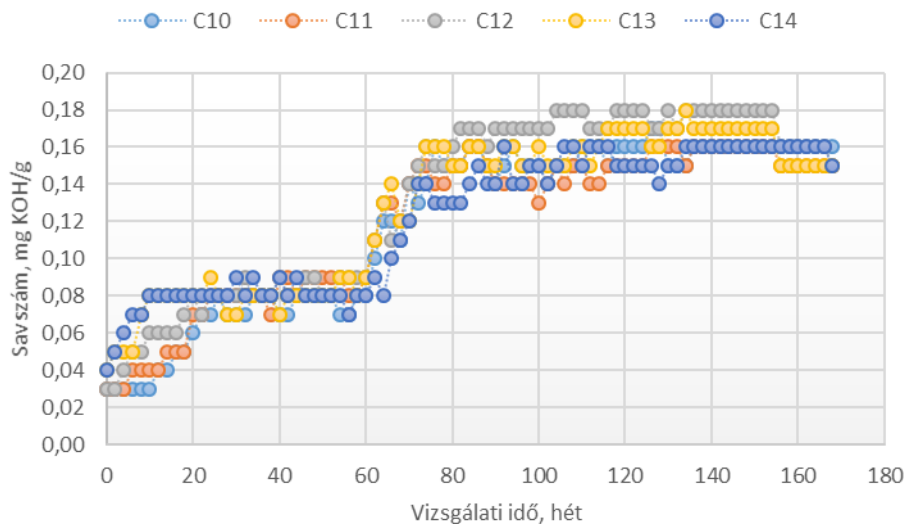


16. Ábra
A biodízelek savszámának változása

A biodízelek savszáma a vizsgálat 50. hetétől meredeken nőtt, valamint a biodízel alapanyag használt sütőolaj tartalmának növekedésével szintén nagyobb lett. A 120. hét után már mindhárom biodízel savszáma átlépte a szabványban előírt értéket.



17. Ábra
7% C4 biodízelt tartalmazó gázolaj elegy savszámának változása



18. Ábra
10% C2 biodízelt tartalmazó gázolaj elegy savszámának változása

A 17. és 18. ábrán a különbözően adalékolt elegyek savszám változása látható, az adalékok erre a tulajdonságra nincsenek jelentős hatással; az összes minta savszáma megfelelt a szabványban előírtaknak.

3.5.5. Hidegszűrhetőségi határhőmérséklet

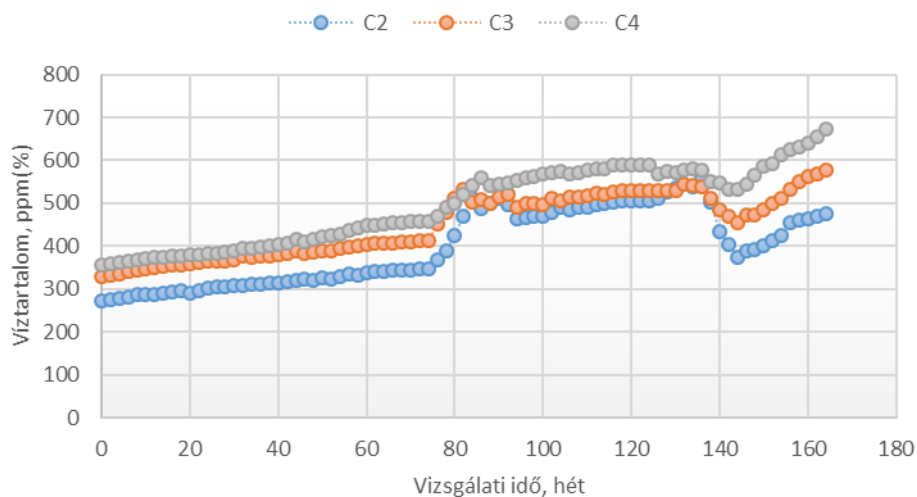
Gázolajok esetén szabványban rögzített a hidegszűrhetőségi határhőmérséklet értéke, nyári minőség esetén $+5^{\circ}\text{C}$, téli minőség esetén -20°C a maximális értéke. Ennek a mérésnek az ismételhetsége $\pm 2-3^{\circ}\text{C}$. Mivel az összes minta eredményei ezen értéken belül változtak, így nem lehet egyértelmű tendenciát levonni e paraméter változásáról. Tehát a hidegszűrhetőségi határhőmérséklet sem jelzi megfelelően a hajtóanyag minőségromlásának előrehaladtát.

3.5.6. Víztartalom

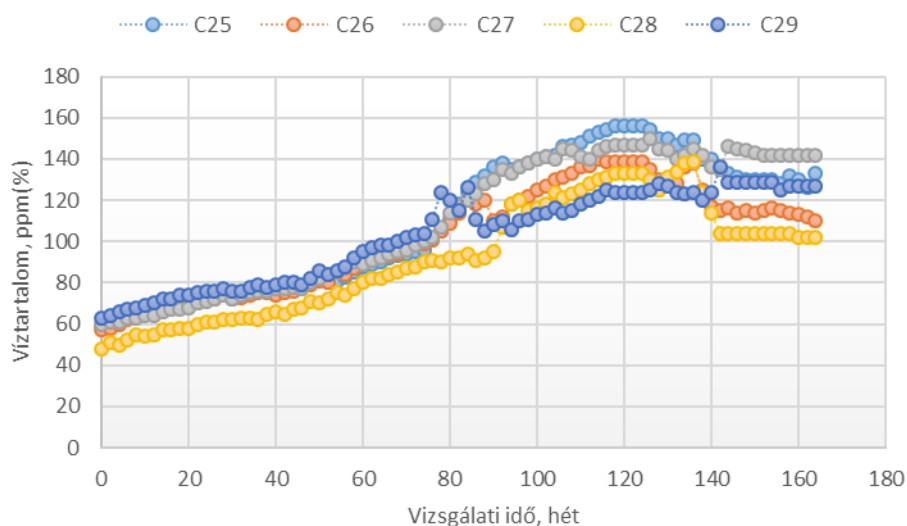
A biodízelekre vonatkozó szabványban korlátozzák a víztartalmat, ami maximálisan 500 mg/kg lehet. A víztartalom maximális értékének előírása nemcsak azért szükséges, mert a víz jelenléte meggyorsítja az oxidációs folyamatokat, hanem azért is, mert hozzájárulhat a mikroorganizmusok elszaporodásához, továbbá korróziós problémákat is okozhat. A korrózióhoz hozzájárulnak a biodízelben előforduló monogliceridek észterkötéseinek hidrolízisével keletkező savas vegyületek is; a folyamat lejátszódásához víz jelenléte szükséges. A hidrolízis hozzájárul a savszám növekedéséhez és a lobbaspont csökkenéséhez, azaz a tárolási stabilitás csökkenéséhez. Emiatt fontos a víztartalom nyomon követése. A minták víztartalmának alakulása látható a 19-21. ábrán.

Kísérleti rész

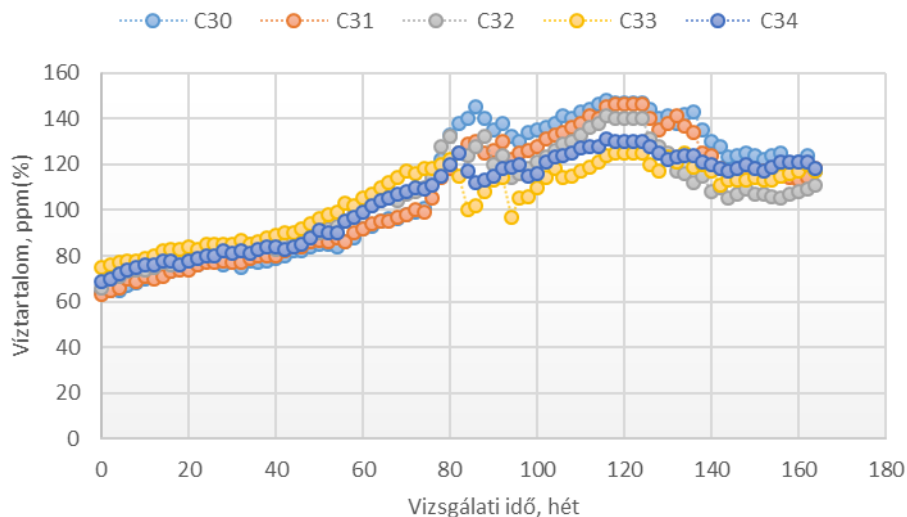
A 19. ábrán jól látható, hogy a tiszta biodízelek víztartalma a 80. hétig a szabványos értéken belül maradt, utána kisebb mértékű növekedést mutatott, mint előzőleg. Ez azzal magyarázható, hogy az oxidációs folyamatok előrehaladtával egyre kevesebb hidrolizálható észterkötés maradt a mintákban, így a higroszkóposág lecsökkenésével egyre kevesebb vizet képesek megkötni.



19. Ábra
A biodízelek víztartalmának változása



20. Ábra
7% C4 biodízelt tartalmazó gázolaj elegy víztartalmának változása



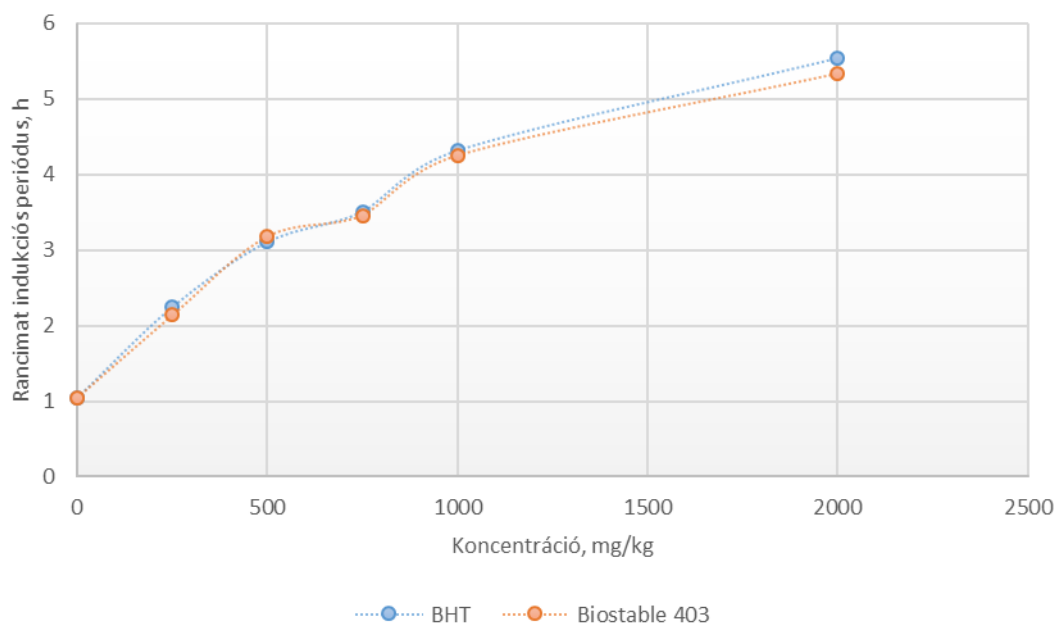
21. Ábra

10% C4 biodízelt tartalmazó gázolaj elegy víztartalmának változása

Bár a növekvő tendencia a 7 és 10 v/v% biodízelt tartalmazó elegyeknél is megfigyelhető, ezen minták esetén a víztartalom nem lépte át a szabványban előírt értéket. A különböző adalékok hatékonysága között kis különbségek figyelhetők meg, de a koncentrációval növekvő tendencia minden minta esetén megmaradt.

3.5. Az utóadalékolás hatása

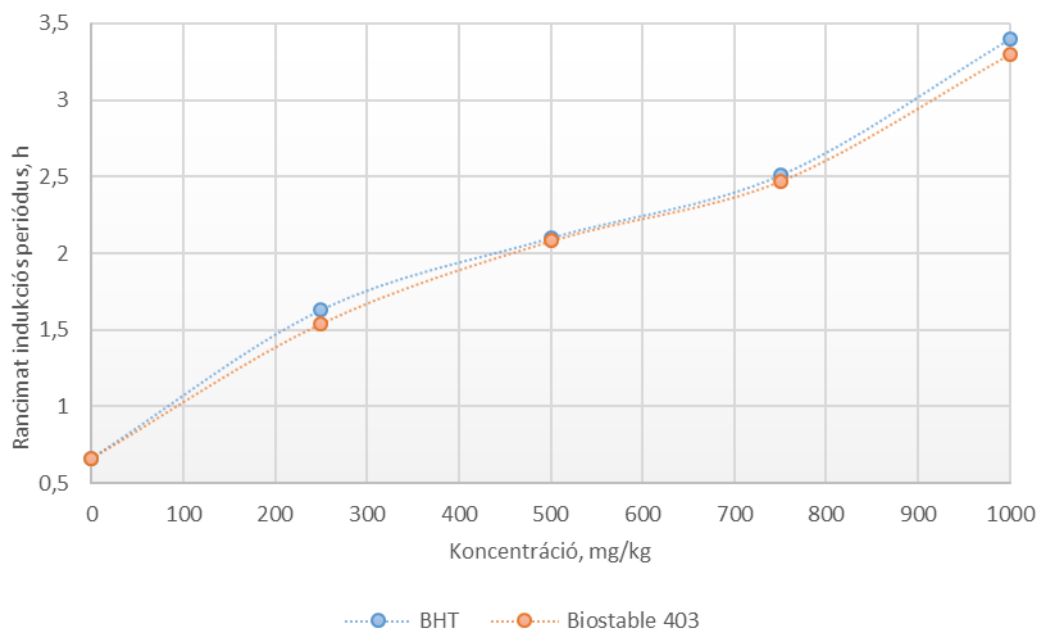
Az előzőekben bemutatott mérések eredményeiből arra a következtetésre jutottam, hogy az általam mért szabványos tulajdonságok közül leginkább a Rancimat indukciós periódus értéke haladta meg a szabványban előírt értékeket. Ezért a munkám során kísérleteket végeztem ezen tulajdonság javítására. Erre elsőként fizikai módszereket alkalmaztam, amelyekkel ugyan némi minőségjavulást értem el, de a termékhozam nem volt megfelelő, ezért ezek a módszerek biodízel-gázolaj elegyekre iparilag nem alkalmazhatóak. Ezután az utóadalékolás hatásait vizsgáltam meg. A kísérletek során a Tanszék eddigi vizsgálatai alapján két legjobbnak bizonyult adalékra fókuszáltam. A vizsgálatokhoz a lényegesen lecsökkent indukciós periódusú C2, C3 és C4 biodízelt (RIP = 2,0; 1,5; 1,0), valamint ezek elegyeit használtam fel. A mintákhoz a következő adalékokat adtam: biodízel stabilizáló adalék (Biostable 403), illetőleg oxidációgátló adalék (BHT). Az adalékokat 250, 500, 750, 1000 és a tiszta biodízelek esetén 2000 mg/kg koncentrációban alkalmaztam. Az utóadalékolással elért eredményeket a 22-28. ábra szemlélteti.



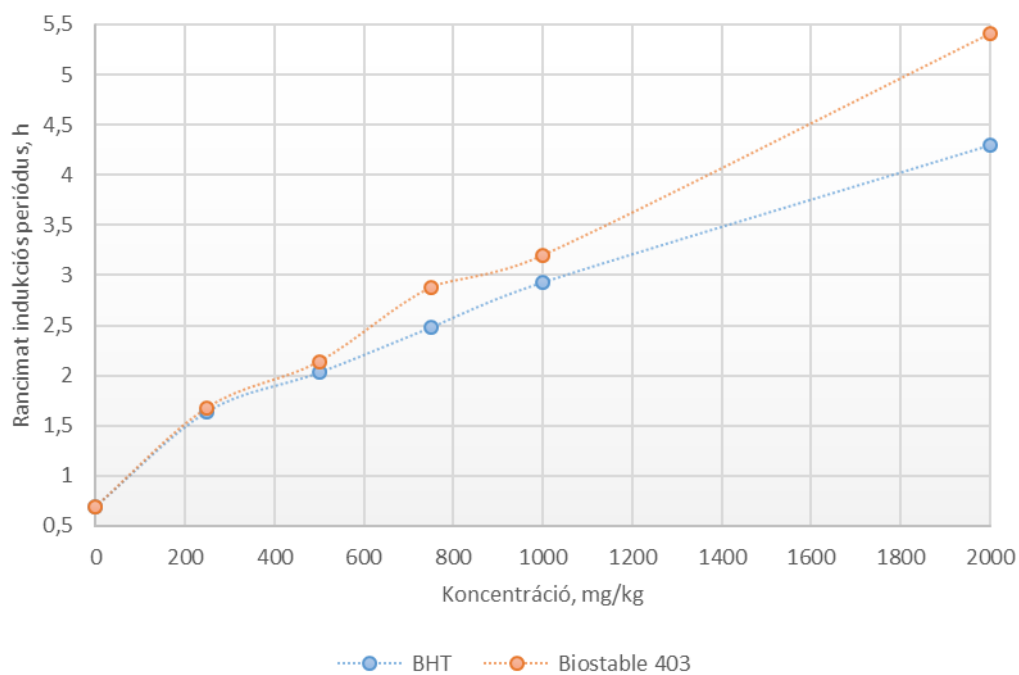
22. Ábra

BHT és Biostable 403 adalék hatása a C2 jelű minta oxidációs stabilitására

A 22-24. ábrán jól látható, hogy a biodízeleket önmagukban adalékolva mindkét adalék esetén az adalékolási koncentráció növelésével javult mindhárom biodízel indukciós periódusa. 2000 mg/kg koncentráció alkalmazása esetén a legkisebb használt sűtőolaj tartalmú növényolajból készült biodízelnél már a szabványos értéket (8h) közelítette az oxidációs stabilitás. A többi biodízel minta esetén is nagyon jelentős volt a javulás, a szabványos értéket azonban nem közelítette meg.

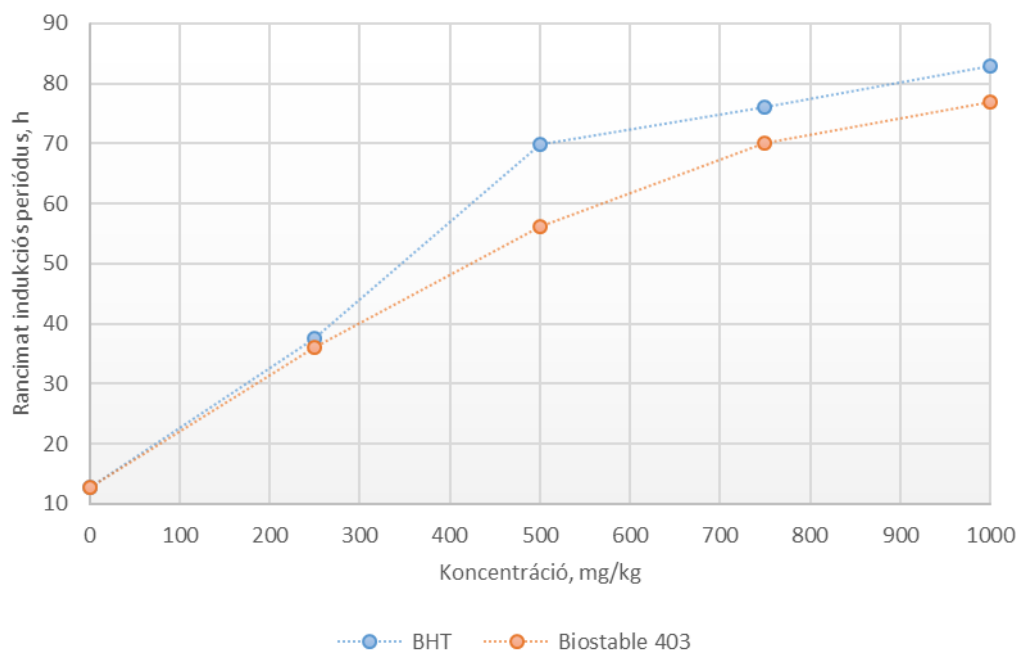


23. Ábra
BHT és Biostable 403 adalék hatása a C3 jelű minta oxidációs stabilitására

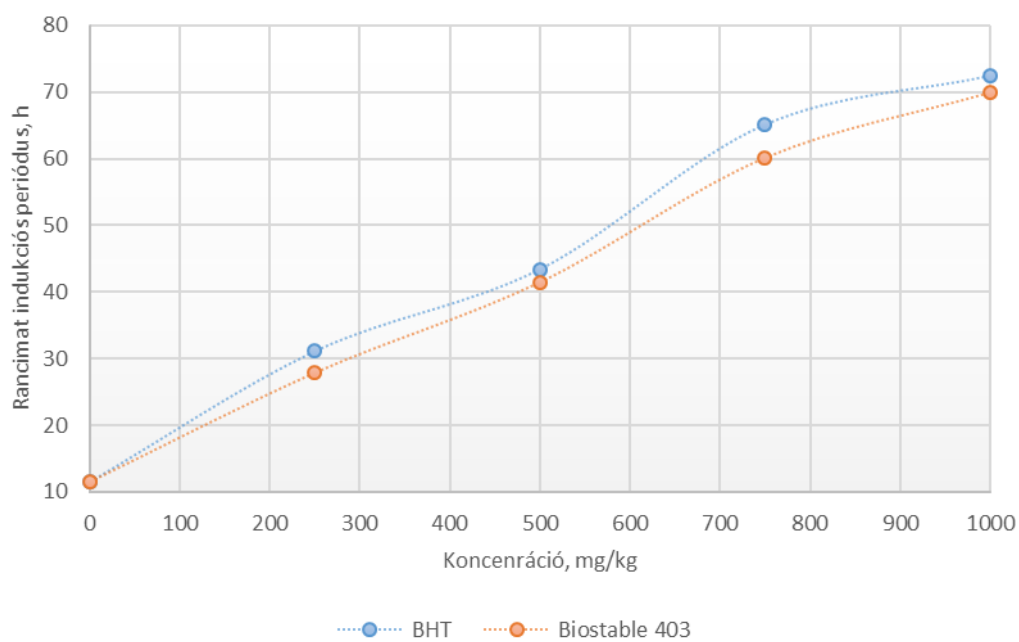


24. Ábra
BHT és Biostable 403 adalék hatása a C4 jelű minta oxidációs stabilitására

Kísérleti rész

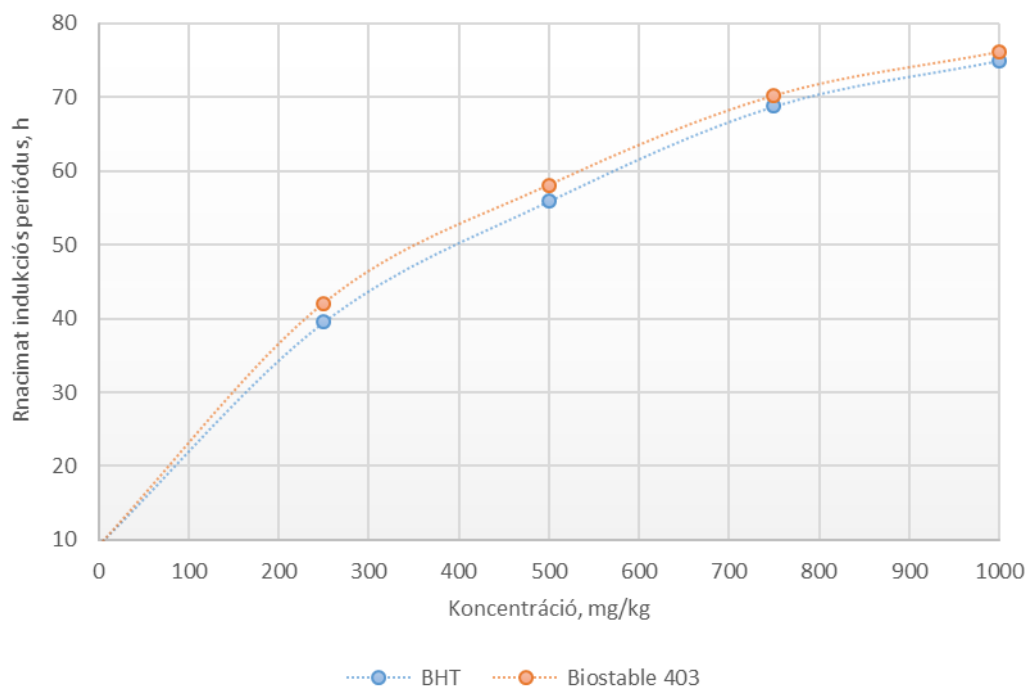


25. Ábra
BHT és Biostable 403 adalék hatása a C5 jelű minta oxidációs stabilitására

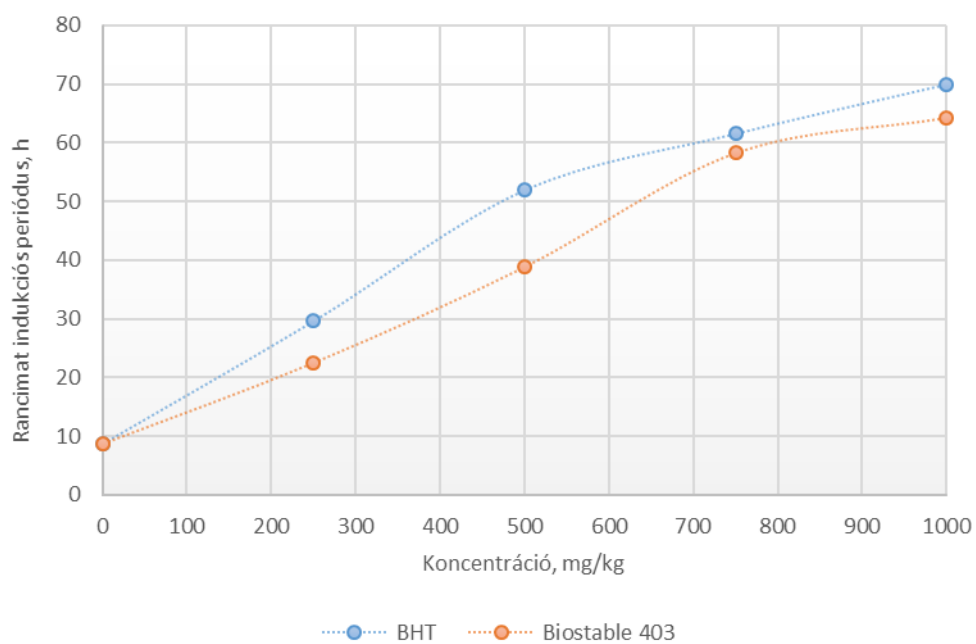


26. Ábra
BHT és Biostable 403 adalék hatása a C10 jelű minta oxidációs stabilitására

Kísérleti rész



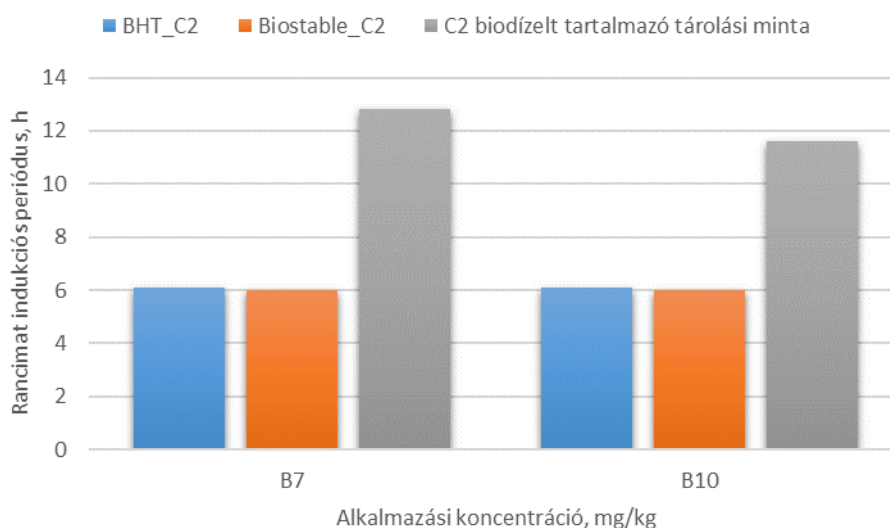
27. Ábra
BHT és Biostable 403 adalék hatása a C25 jelű minta oxidációs stabilitására



28. Ábra
BHT és Biostable 403 adalék hatása a C30 jelű minta oxidációs stabilitására

A 25-28. ábrákon jól látható, hogy az elegyekre szintén kedvező hatással volt mindkét adalék hozzáadása. Már a 250 mg/kg mennyiség alkalmazása is elegendő volt a szabványban előírt legalább 20 h eléréséhez. A két adalék hatása megközelítőleg azonos volt. Megállapítható, hogy a kedvező adalékok utólagos bekeverése a Rancimat indukciós periódusokat tekintve megfelelő minőségjavító eljárás lehet, főleg elegyek esetén.

További vizsgálat tárgya annak a hatásnak a felderítése, ha a két adalékkal 1000-1000 mg/kg koncentrációban adalékolt C2 biodízelt utólag keverem be a C1 gázolajba 7 és 10%-ban; azzal milyen eredményeket lehet elérni ahhoz a mintához képest, amelybe a kísérletsorozat elején kevertük be a C2 jelű biodízelt. Az összehasonlítás a 29. ábrán látható. Azt tapasztaltam, hogy ugyan a biodízel RIP értéke javítható utóadalékolással, ezt a feljavított anyagot bekeverve a gázolajba nem értem el azt az indukciós periódus értéket, mint amit a 2010-ben ugyanolyan arányban bekevert tárolási mintánál tapasztaltam. Ennek oka, hogy az adalékok hatásukat a tárolás során folyamatosan fejtik ki.



29. Ábra
Az adalékolt C2 biodízel utólagos bekeverésének hatása

Összefoglalva megállapítottam, hogy az adalékolási eredmények biztatóak mind a biodízelek, mind pedig az elegyek minőségjavítása terén. Ugyanakkor kétséges az így feljavított biodízel újrabekereshetősége. Az egyéb tulajdonságok az adalékolás hatására csak enyhén változtak. Az eredmények – félüzemi méretű kísérletekkel alátámasztva - egy ipari méretű minőségjavító technológia alapját képezhetik.

4. Összefoglalás

A TDK dolgozatban ismertetett kísérleti tevékenység során biodízelek, illetve 7 és 10% biodízel tartalmú gázolaj elegyek tárolási stabilitását vizsgáltam. A szakirodalomban közölt tapasztalatok alapján megállapítottam, hogy a biodízelek stabilitását több tényező, valamint ezek szinergikus hatása befolyásolja. A hosszú távú tárolás során fellépő számos tényező oxidációs folyamatokat indít el a biodízelben, amelyek a minőségi jellemzők romlásához vezetnek. Az oxidációs folyamatok nyomon követése az egyes tulajdonságok megfigyelésével lehetséges.

Az előzőek figyelembevételével a kísérletek során a biodízel és a dízelgázolaj minták szabványban rögzített minőségi jellemzőinek (Rancimat indukciós periódus, kinematikai viszkozitás, savszám, hidegszűrhetőségi határhőmérséklet, víztartalom, sűrűség) változását vizsgáltam. A mintákat a szabadban, fémkannákban tároltuk, így csak a külső hőmérséklet változásának és mintavételkor a levegővel történő érintkezésnek voltak kitéve, nedvességtől és fénytől elzártan. A minták tulajdonságait kéthetente mértem. Ezenkívül utólagos adalékolási kísérleteket is végeztem a nagyfokú minőségromlást szenvedett biodízel, valamint biodízel-dízelgázolaj elegyek esetében.

A vizsgálatok során a végbemenő minőségromlási folyamatokat a Rancimat indukciós periódus változása megfelelően mutatta. A minták az indukciós periódus erőteljes csökkenését mutatták. A biodízel bekeverési arányának növelése kedvezőtlenül befolyásolta az indukciós periódust. A vizsgálati idő előrehaladtával a mintákban oxidációs reakciók játszódtak le különböző mértékben, amit jól tükrözött a savszám és víztartalom növekedése. A sűrűség, a kinematikai viszkozitás és a hidegszűrhetőségi határhőmérséklet mérése nem mutatott egyértelmű tendenciát; ezek a vizsgálatok nem rendelkeznek kellő érzékenységgel a vizsgálati mintákban végbemenő minőségromlási folyamatok minősítésére.

A kísérletek során szerzett tapasztalatok alapján arra következtettem, hogy biodízelek dízelgázolajokba való bekeverése kedvezőtlenül befolyásolja a tárolási stabilitást, körülbelül arányosan a bekeverés mértékével. A mérési eredmények arra engednek következtetni, hogy adalékok hozzáadása nélkül a biodízeleket nem célszerű 6 hónapnál hosszabb ideig tárolni, a biodízel-gázolaj elegyeket pedig 1 évnél hosszabb ideig.

A nagyfokú „minőségromlást” szenvedett biodízel-gázolaj elegyek esetében utólagosan hozzáadott adalékok jelentősen javították az indukciós periódus értékét. A biodízelek esetében viszont a kívánt javulási mértéket az alkalmazott adalékok hozzáadásával sem sikerült elérni.

Összefoglalás

Ezért, hogy ipari körülmények között is alkalmazhatók legyenek ezek az adalékok, további kísérletek szükségesek.

Az ismertetett kísérleti eredmények alapján arra a következtetésre is jutottam, hogy a biodízel alapanyagául szolgáló növényolajba bekevert használt sütőolaj arányának növelésével nagyobb mértékű az oxidációs folyamatok lejárásodása. 10% használt sütőolaj tartalmú növényolajból készített biodízel alkalmas leginkább a motorhajtóanyagba történő bekeverésre; nagyobb arányú használata esetén mindenképp oxidációgátló adalék használata szükséges a minőségromlás minimalizálására. Megfelelő adalékolás esetén a használt sütőolajok növényolajokkal alkotott elegyei megfelelő biodízel alapanyagként szolgálhatnak.

Irodalomjegyzék

1. Hancsók, J., Baladincz, J., Magyar, J.: „Mobilitás és környezet”, gyűjteményes kiadvány, 2008, ISBN: 978-963-9696-50-1
2. Mackenzie, W.: CONCAWE Report no. 3/12, 2012
3. Az Európai Parlament és a Tanács 2003/30/EK Irányelve, a közlekedési ágazatban a bio-hajtóanyagok, illetve más megújuló hajtóanyagok használatának előmozdításáról, 2003
4. A Bizottság Közleménye a Tanácsnak és az Európai Parlamentnek, Megújulóenergia-útiterv, Megújuló energiák a XXI. században: egy fenntarthatóbb jövő építése, 2007
5. A Bizottság Közleménye, A biohajtóanyagokra vonatkozó uniós stratégia, 2006
6. Az Európai Parlament és a Tanács 2009/28/EK Irányelve, a megújuló energiaforrásból előállított energia támogatásáról, valamint a 2001/77/EK és a 2003/30/EK irányelv módosításáról és azt követő hatályon kívül helyezéséről, 2009
7. A Tanács 2006/67/EK Irányelve, a tagállamok minimális kőolaj- és/vagy kőolajtermék-készletezési kötelezettségéről (kodifikált változat), 2006
8. ACEA – Alliance – EMA – JAMA: „World Wide Fuel Charter”. 13, 53-55, 2012
9. Hancsók, J.: „Korszerű Motor- és Sugárhajtómű hajtóanyagok III. Alternatív motorhajtóanyagok”, Veszprémi Egyetemi Kiadó, 2004 ISBN: 963 9495 33 6
10. Hancsók, J.: „Belsőégésű motorok korszerű, cseppfolyós üzemanyagai”, Mobilitás és Környezet – a Magyar Tudomány 2012. júliusi számának melléklete, 2012, 7, 161-175
11. Farahani, M., Pagé, D.J.Y.S., Turingia, M.P. : „Sedimentation in biodiesel and Ultra Low Sulfur Diesel Fuel blends” Fuel, 2011, 90 951–957
12. Dunn, R.O.: „Antioxidants for improving storage stability of biodiesel.” Biofuels, Bioproducts and Biorefining, 2008, 2(4):304–18.
13. Van Gerpen, J., Pruszko, B. S., Clements, R., Knothe, D. G.: „Biodiesel Analytical methods.”, Subcontractor report, National Renewable Energy Laboratory, 2004, NREL/SR-510-36244
14. Westbrook, S.R.: „An evaluation and comparison of test methods to measure the oxidation stability of neat biodiesel.”, Subcontractor report, National Renewable Energy Laboratory, 2005, NREL/SR-540-38983.
15. Knothe, G.: „Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkylesters.”, Fuel Processing Technology; 2005, 86(10):1059–70.

16. Bouaid, A., Martinez, M., Aracil, J.: „Production of biodiesel from bioethanol and Brassica carinata oil: oxidation stability study.”, *Bioresource Technology*, 2009 ;100(7):2234–9.
17. Tang, H., Abunasser, N., Wang, A., Clark, B.R., Wadumesthrige, K., Zeng, S., Kim, M., Salley, S.O., Hirschlieb, G., Wilson, J.: „Quality survey of biodiesel blends sold at retail stations”. *Fuel*, 2008 ;87(13–14):2951–5.
18. McCormick, R.L., Ratcliff, M., Moens, L., Lawrence, R.: „Several factors affecting the stability of biodiesel in standard accelerated tests”. *Fuel Processing Technology*, 2007;88(7):651–7.
19. Manufacturers. „Fatty acid methyl ester fuels–diesel fuel injection equipment manufacturers common positionstatement - issued”, Jan2007. [cited; Available from: /http://www.motorconsult.co.uk/images/stories/ news/] ,2007
20. Metrohm, A.G.: „Quality control of biofuels”, Herisau., 2008
21. Monyem, A., Van Gerpen, J.H.: „The effect of biodiesel oxidation on engine performance and emissions”. *Biomass and Bioenergy*; 2001, 20(4):317–25.
22. Knothe, G.: „Some aspects of biodiesel oxidative stability”. *Fuel Processing Technology*; 2007, 88(7):669–77.
23. Waynick, J.A.: „Characterization of biodiesel oxidation and oxidation products 2005”. Subcontractor report, National Renewable Energy Laboratory, 2005, SwRIs Project No.08-10721
24. Graboski, M.S., McCormick, R.L.: „Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines”. *Progress in Energy and Combustion Science*; 1998, 24(2):125–64.
25. Knothe, G., Van Gerpen, J.H., Krah, J.E.: „The biodiesel handbook”. Urbana, Illinois: AOCS Press; 2005.
26. Bannister, C.D., Chuck, C.J., Bounds, M., Hawley, J.G.: „Oxidative stability of biodiesel fuel”. *Proceedings of the institution of mechanical engineers. PartD, Journal of automobile engineering*; 2010, 225(1):1–16.
27. Frankel, E.N.: „Lipidoxidation. 2nded.”. The Oily Press, PJ Barnes & Associates; 2005.
28. Gurr, M.I., Harwood, J.L., Frayn, K.N.: „Lipid biochemistry .5thed”. Blackwell Science Ltd.; 2002.
29. Hasenhuettl, H.: „Food emulsifiers and their applications” .NewYork: Chapman and Hall; 1997.
30. Pullen J., Saeed K.: „Renewable and Sustainable Energy” *Reviews*, 2012, 16 5924–5950

31. Ramos, M.J., María Fernández, C.M., Casas, A., Rodríguez, L., Pérez, A.: „Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties”. *Bioresource Technology*; 2009, 100(1):261–8.
32. Xin, J., Imahara, H., Saka, S.: „Kinetics on the oxidation of biodiesel stabilized with antioxidant”. *Fuel*; 2009, 88(2):282–6.
33. Bondioli, P., Gasparoli, A., Bella, L.D., Tagliabue, S., Lagardere, L.: „The prediction of biodiesel storage stability. Proposal for a quicktest”. *European Journal of Lipid Science and Technology*; 2004, 106(12):822–30.
34. Lapuerta, M., Rodríguez-Fernández, J., Ramos, Á. , Álvarez B.: „Effect of the test temperature and antioxidant addition on the oxidation stability of commercial biodiesel fuels”. *Fuel*; 2012, 93(0):391–6.
35. Karavalakis, G., Stournas, S., Karonis, D.: „Evaluation of the oxidation stability of diesel/biodiesel blends”. *Fuel*; 2010, 89(9):2483–9.
36. Knothe, G.: „Analyzing biodiesel: standards and other methods”. *Journal of the American Oil Chemists’ Society*; 2006, 83(10):823–33.
37. Lacoste, F., Lagardere, L.: „Quality parameters evolution during biodiesel oxidation using Rancimat test”. *European Journal of Lipid Science and Technology*; 2003, 105(3–4):149–55.
38. Knothe, G., Dunn, RO.: „Dependence of oil stability index of fatty compound son their structure and concentration and presence of metals.” *Journal of the American Oil Chemists Society*; 2003, 80(10):1021–6.
39. Liang, Y.C., May, C.Y., Foon, C.S., Ngan, M.A., Hock, C.C., Basiron, Y.: „The effect of natural and synthetic antioxidants on the oxidative stability of palm diesel” *Fuel*, 2006, 85 867–870

Köszönetnyilvánítás

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek, Dr. Hancsók Jenő tanár úrnak a tudományos diákköri munka elkészítése során nyújtott szakmai támogatásért.

Külön szeretném megköszönni Dr. Pölczmann György tudományos segédmunkatárs értékes segítségét, hasznos tanácsait, és hogy kérdés esetén mindig fordulhattam hozzá.

Köszönöm a Tanszék PhD és szakmérnök hallgatóinak és dolgozóinak a kísérletek és az analitikai vizsgálatok során nyújtott segítségüket.

Veszprém, 2013. október 30.

.....
Tóth Orsolya