



**XXXII. Országos
Tudományos Diákköri
Konferencia**

2014



**FCC könnyű ciklusolaj és hulladékzsiradék gázolaj árammal történő
együttes minőségjavítása**

Küldő intézmény: Pannon Egyetem, Mérnöki Kar

Készítette: Szepesi Miklós, Vegyészmérnök MSc, 1. évfolyam

Témavezető: Dr. Hancsók Jenő, egyetemi tanár

Konzulens: Baladincz Péter, tudományos segédmunkatárs

Tanszék: MOL Ásványolaj- és Széntechnológiai Intézeti Tanszék

TARTALOMJEGYZÉK

1. Bevezető.....	4
2. Bioeredetű dízelgázolaj keverőkomponensek	11
3. Alapanyagok elegyalkotóinak kiválasztása	14
3.1. Hulladékzsiradék	17
3.2. Könnyű ciklusolaj.....	20
3.3. Lepárlási gázolaj.....	21
4. Az egyes alapanyag összetevők átalakításának kémiai háttere	22
4.1. Dekarboxilezés	22
4.2. Dekarbonilezés	23
4.3. Hidrogénező oxigéneltávolítás	24
4.4. Aromástelítés és kénatom eltávolítás	24
5. Következtetések a szakmai megállapítások alapján	26
6. Kísérleti rész	27
6.1. Az alapanyagok jellemzői	27
6.2. Kísérleti berendezés.....	29
6.3. Alkalmazott katalizátor.....	30
6.4. Kísérlet menete, műveleti paraméterek	30
6.5. Vizsgálati módszerek.....	31
6.6. A kísérleti eredmények.....	31
6.7. Eredmények kiértékelése.....	32
6.8. A termékhozamok vizsgálata	32
7. Összefoglalás	39

RÖVIDÍTÉSJEGYZÉK

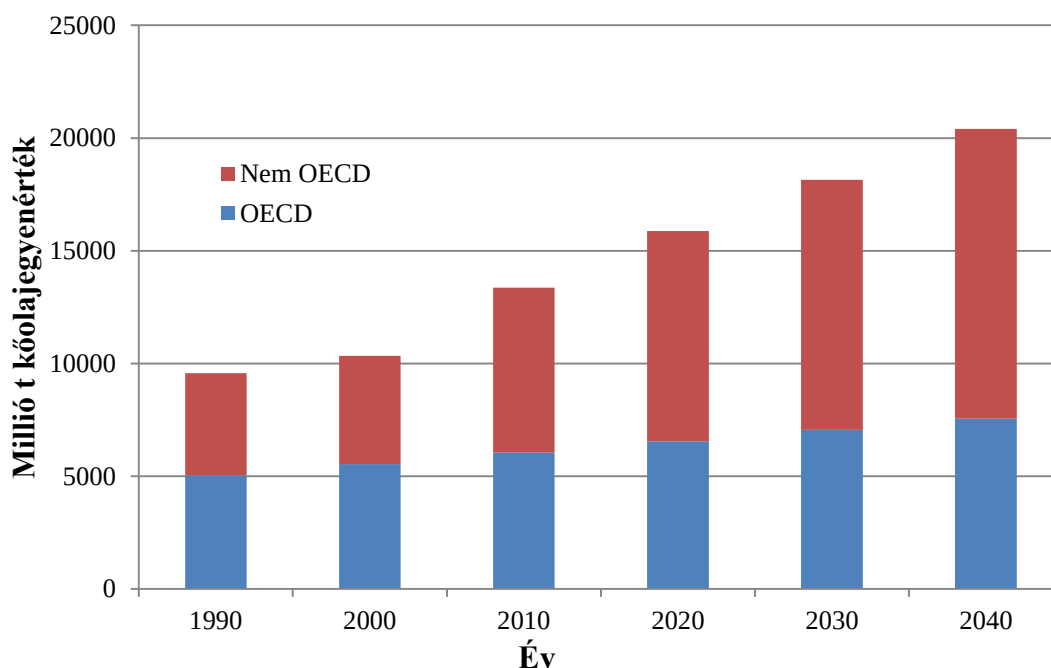
FCC	Fluid catalytic cracker	Fluidkatalitikus krakkoló
CFPP	Cold flow plugging point	Hidegszűrhetőségi határhőmérséklet
HCO	Heavy cycle oil	Nehéz ciklusolaj
HDA	Hydrodearomatization	Hidrogénező aromásmentesítés
HDN	Hydrodenitrogenation	Hidrogénező nitrogénmentesítés
HDO	Hydrodeoxygenation	Hidrogénező oxigénmentesítés
HDS	Hydrosulfurization	Hidrogénező kénmentesítés
LCO	Light cycle oil	Könnyű ciklusolaj
ILUC	Indirect land use change	Közvetett földhasználat változás
LPG	Liquefied petroleum gas	Cseppfolyósított petróleum gáz
OLH	Olefin Hydrogenation	Olefin hidrogénezés

KIVONAT

A világ hagyományos módszerekkel és kis költségekkel kitermelhető kőolajkészlete fogy. Ezzel szemben évről évre növekszik a motorhajtóanyag kereslet, és a minőségi előírások is egyre szigorodnak. Ezek a tények a biológiai, megújítható eredetű motorhajtóanyag komponensek piacbővülésének irányába hatnak. Az előzőek hatására kezdődött meg a fosszilis eredetű motorhajtóanyagok komponenseihez hasonló, akár azokkal megegyező szerkezetű biokomponensek és azok előállítására irányuló technológiák fejlesztése. Környezetvédelmi szempontok alapján és az import energiahordozóktól való függőség csökkentése érdekében például az Európai Unióban a közlekedési szektor által felhasznált motorhajtóanyagokban a megújuló komponensek részarányát 10 energia%-ra kívánják növelni. A megadott számítási képletben a hulladék alapanyagból előállított termék kétszeres súllyal számít. Az Európai Unió motorhajtóanyag piacára a középpárlatok, köztük főként a dízelgázolajok iránti igény folyamatos növekedése jellemző. A dízelgázolajba napjainkban főleg növényolaj (trigliceridek) alapon előállított biodízelt (zsírsav-metil-észterek) kevernek be, mint biomotorhajtóanyag. Ennek részarányát azonban 7,0 V/V%-ra korlátozták. Ezért új, más kémiai szerkezetű, jobb tulajdonságokkal rendelkező biohajtóanyagra van szükség. Ilyen például a biogázolaj, amely n- és i-paraffinok elegye. (Ezek a vegyületek a fosszilis gázolajok legértékesebb komponensei is.) A növekvő dízelgázolaj igény kielégítésére a kőolajfinomítók a kisebb értékű gázolaj forrásponttartományba eső áramokat is igyekeznek felhasználhatóvá átalakítani. Ilyen áram a fluidkatalitikus krakkolás során keletkező, nagy aromás tartalmú (>75-80%) és kis cetánszámú (20-25) könnyű ciklusolaj (LCO). Kísérleti tevékenységemet a témavezetőm és konzulensem útmutatásával a Tanszék nagylaboratóriumi kísérleti reaktorrendszerén végeztem. A kísérletek során vizsgáltam különböző arányú lepárlási gázolaj, könnyű ciklusolaj és hulladék állati zsiradék együttes hidrogénező minőségjavítási lehetőségeit. Ezen kívül tanulmányoztam a műveleti paraméterek (hőmérséklet: 300-380 °C, nyomás 40-70 bar, folyadékterhelés: 0,75-3,0 h⁻¹ H₂/alapanyag arány: 600 Nm³/m³) hatását a termék mennyiségére és minőségére. Megállapítottam, hogy a kísérleti eredmények alapján kiválasztott kedvező műveleti paraméterkombináció alkalmazása esetén végbement a trigliceridek paraffinokká való átalakulása, az LCO aromástartalmának jelentős mértékű telítése, valamint a lepárlási gázolaj kéntartalmának nagymértékű csökkentése. A trigliceridek átalakítása során képződött nagy cetánszámú paraffinok ellensúlyozták a könnyű ciklusolajból keletkező termékek kis cetánszámát. A termékek dízelgázolajok kitűnő keverőkomponensei, kis kén- és aromástartalmuk, megfelelő cetánszámuk, sűrűségük és hidegfolyási tulajdonságaik miatt. Ezen kívül a termékek biokomponens tartalma kétszeres súllyal vehető figyelembe.

1. BEVEZETŐ

A világon az energiafelhasználás évről évre növekszik, ami az **1. ábrán** is évtizedes adatok viszonylatában látható.

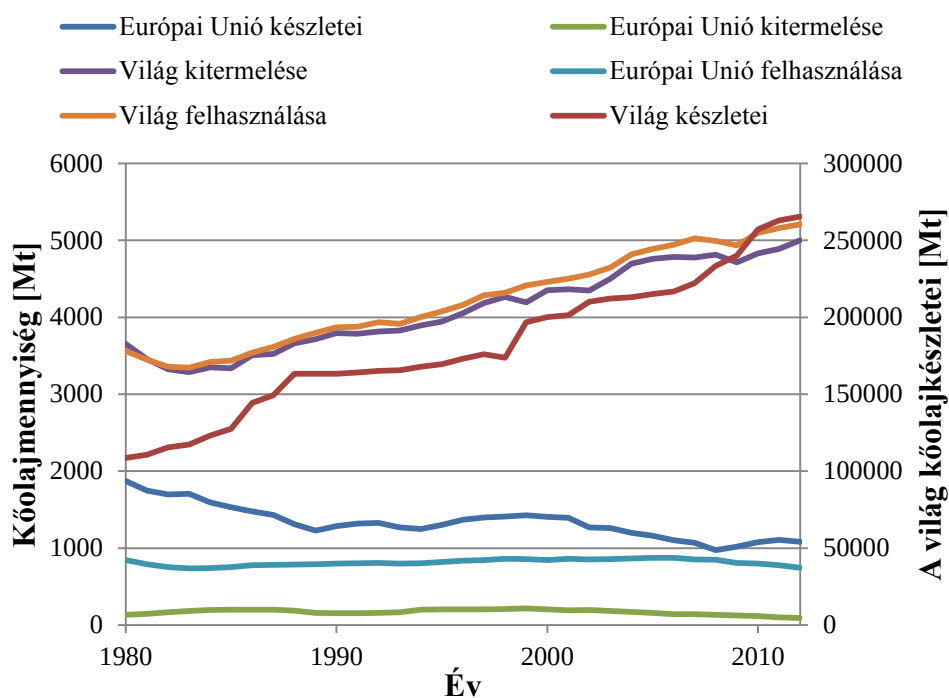


1. ábra

A világ energiaigényének változása [1]

Ennek oka részben a népesség folyamatos növekedése, amelyet a nem OECD országok között főleg India és még inkább az afrikai országok okoznak, ahol a munkaképes népesség 2010 és 2040 között megkétszereződni látszik a statisztikákat tekintve. Kína munkaképes lélekszáma ezzel szemben a következő néhány éven belül tetőzik, társadalma kiöregedőben lesz, a GDP, mely a gazdasági teljesítmény egyik mérőszáma már nem mutatja azt a gyors ütemű növekedést, mint amit az elmúlt években tapasztalhattunk [2]. Ezeket az adatokat azért érdemes vizsgálni, mivel a munkaerő sűrűség még e nagymértékben globalizált világban is kijelöli a következő néhány évtized intenzív gazdasági fejlődésnek induló helyeit. A gazdaság növekedésének egyik elengedhetetlen feltétele a jellemzően kőolajból előállított motorhajtóanyagok biztosította mobilitás. Növekvő tendencia figyelhető meg a közlekedési szektor motorhajtóanyag igényében is. A világviszonylatban is fejlettnak tekinthető Európai Uniót vizsgálva, melynek 2004 óta tagja

Magyarország is elmondható, hogy kis kőolajkészletekkel rendelkezik. Ezt jól alátámasztják a **2. ábra** adatai [3].



2. ábra

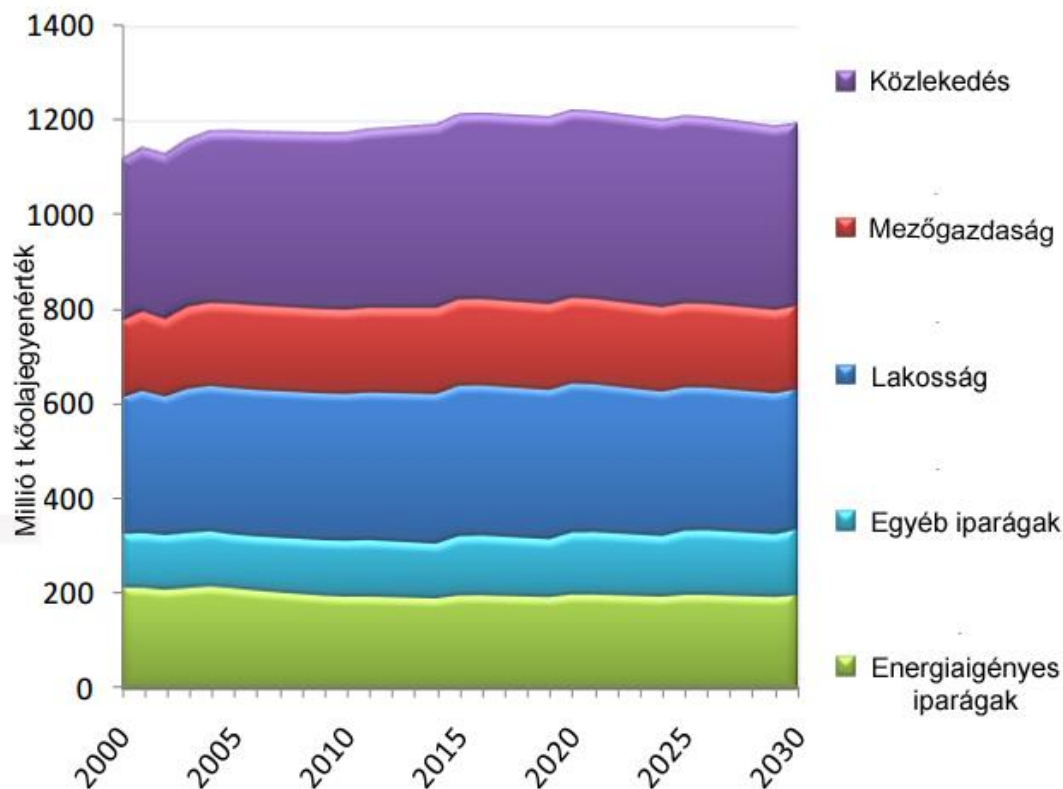
A világ és az Európai Unió bizonyított kőolajkészletei, kitermelése és felhasználása az 1980-2013 közötti időszakban [3]

A világ növekvő mértékű kőolajkitermelésének ellenére egyre több az adott évben gazdaságosan kitermelhető készlet, ami magyarázható az újabb lelőhelyek felfedezésével, a kitermelési technológiák költséghatékonyabbá tételével és a kőolaj árának növekedésével. A kőolajlelőhelyek igen szélsőséges területi eloszlásából fakadóan például az Európai Unió 2012-ben kőolajigényének csak közel 12 %-át volt képes saját kitermeléséből fedezni. Ez az érték a gazdaság fenntartható működését is fenyegető veszélyeket jelez, mely az importált kőolajtól való függésben nyilvánul meg.

Az unió energiafelhasználásában igen jelentős, 35 % részt képvisel a közlekedési szektor, ami a **3. ábrán** látható. Ezt tekintve nem is meglepő, hogy felmérések szerint a teljes CO₂ kibocsátás 20 %-a ennek tulajdonítható [4].

Ezt a fejlett országok egyik kiemelt fontosságú tevékenységeként a környezetvédelem szempontjából kell vizsgálni. A Föld egészét érintő probléma a globális felmelegedés, melynek feltételezett oka az üvegházhatású gázok légköri felhalmozódása. Ezen gázok közül a leggyakoribb a CO₂. Kibocsátásának korlátozását illetően hosszas nemzetközi

egyeztetéseket követően sikerült viszonylag globális (az USA máig nem írta alá) egyezményt létrehozni, a Kiotoi Jegyzőkönyvet. Emellett az Európai Unió a 2009/30/EK (Motorhajtóanyag Minőségi Irányelvek) direktívában az üvegházhatású gázok 2010. évi átlagosan kibocsátott mennyiségéhez képesti 6 %-os csökkentést írnak elő 2020. december 31-ig a közlekedési szektorra vonatkozóan, a biomotorhajtóanyagok fenntartható előállítása mellett [5].

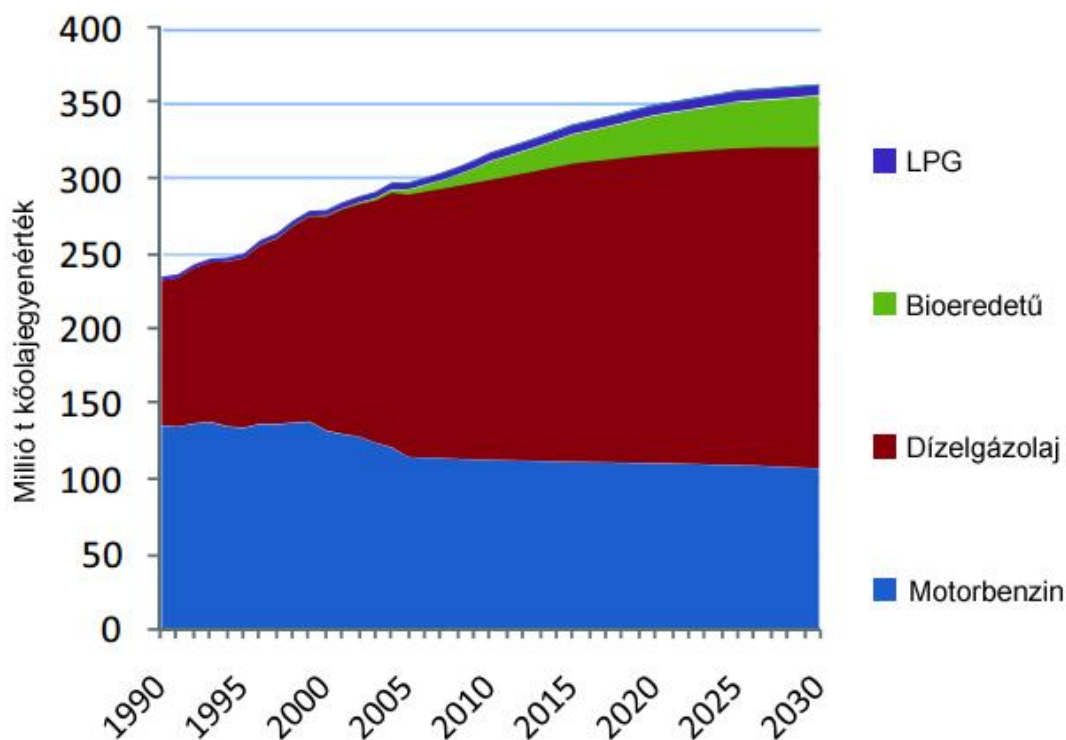


3. ábra

A Európai Unió energiafelhasználásának szektoronkénti megoszlása [6]

Az Európai Unió közlekedési szektorán belül a jelentősebb motorhajtóanyagok részesedése a **4. ábrán** látható. Megfigyelhető, hogy az összes igény továbbra is növekedni fog. Becslések szerint 2030-ig évente 1,25 %-kal növelt motorhatásfok esetén sem csökken a hajtóanyag felhasználás, mivel az autók átlagos kihasználtsága 2,41 fő/jármű helyett mindössze 2,17 fő/jármű lesz. Ez a következtetés érvényes lesz mind haszon-, mind tehergépjárművek esetén. Az eredő változás 0,84 %-os évenkénti hatékonyság csökkenésként értelmezhető. A **4. ábrán** ezen kívül az is látszik, hogy a benzinigény éves szinten csökken, míg a gázolaj iránti kereslet egyre növekszik. Ez főleg a kőolaj termékekké alakítását, a finomítást érintő probléma, hiszen még a legkomplexebb

kőolajfinomítók sem képesek gazdaságosan olyan termékhozam eloszlást biztosítani a felhasznált kőolajokból, hogy az a kereslet termékekre vonatkozó eloszlásához állandóan közel álljon. Több gázolajra lesz igény, mint amennyi a benzinigény kielégítése mellett keletkezik [6].

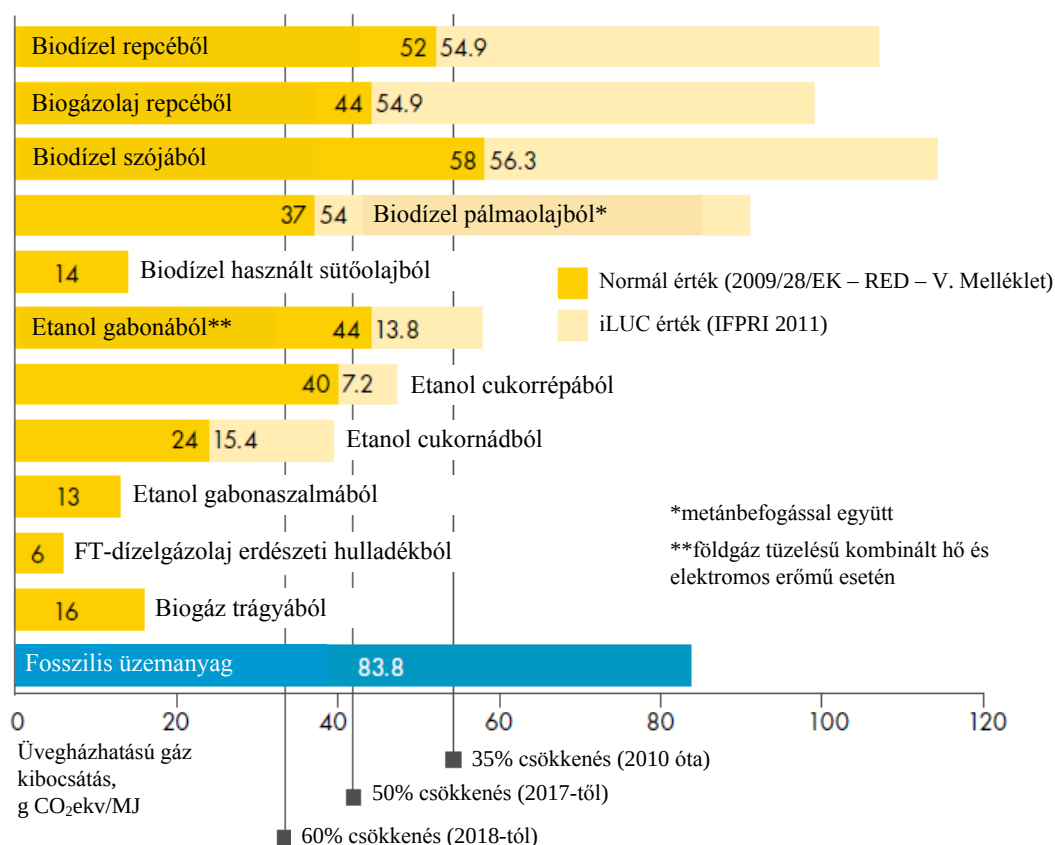


4. ábra

Motorhajtóanyagok iránti igény változása az Európai Unióban [6]

A kőolaj importfüggőség, a környezetvédelmi szempontok előtérbe kerülése, a kőolajfinomítói termékhozam struktúra véges rugalmassága régóta együttes hajtóereje az alternatív motorhajtóanyagok kutatásának, fejlesztésének. Az egyetlen fenntartható forrást jelenleg mezőgazdasági termékek jelenthetik. Fontos az integrált szemlélet, azaz a termék teljes életciklusát kell figyelembe venni, ha annak környezetszennyező hatását kívánjuk felmérni. Ilyen a termék fajlagos kéntartalma, a szén-dioxid és egyéb üvegházhatású gáz kibocsátása, melyre szigorú előírások vonatkoznak. Az Európai Parlament 2013 szeptemberében megszavazta, hogy az úgynevezett ILUC (Indirect Land Usage Change) értékeket is szükséges figyelembe venni 2020 után a különböző típusú mezőgazdasági alapanyagból származó motorhajtóanyagok életciklusából származó nettó CO₂ kibocsátás számításakor. Ez az érték keményítőben gazdag növények esetén 12 g CO₂eq/MJ, cukroknál: 13 g CO₂eq/MJ és növényolajoknál 55 g CO₂eq/MJ. Ezért meg kell fontolni,

hogy a növényolaj feldolgozása például valóban elég előnyös-e környezetvédelmi szempontból. Ha ezekkel az értékekkel helyesbítjük az eddig számítottakat, akkor jól kitűnik, hogy nagyszámú eddig környezetbarátként jellemzett bioeredetű motorhajtóanyag keverőkomponens valójában nagyobb CO₂ kibocsátást eredményez, mintha azt kőolajból állították volna elő. Ez látható az **5. ábrán** is. Hulladék eredetű alapanyagra ez nem érvényes, hiszen ekkor nem kell az alapanyag előállításához szükséges földművelési és egyéb tevékenységek CO₂ kibocsátásával számolni (ILUC érték) [7].



- IFPRI - International Food Policy Research Institute –
- Nemzetközi Élelmiszerügyi Kutató Intézet
- iLUC – indirect Land Use Change – Közvetett földhasználat változása

5. ábra

Egyes bio-eredetű (agro) motorhajtóanyagok teljes életciklus során történő CO₂ kibocsátásának összehasonlítása [8]

Annak érdekében, hogy a motorhajtóanyagok előállítása és felhasználása során a szén ciklusba (azaz, a szén, mint elem bioszféra, pedoszféra, geoszféra, hidroszféra és atmoszféra közötti körforgásában) minél kisebb mennyiségű fosszilis eredetű, kötött

állapotú szén kerüljön be, az Európai Bizottság 2007. január 10-i „Megújuló energia-útiterv – Megújuló energiák a XXI. században: egy fenntarthatóbb jövő építése” című közleménye rámutatott, hogy a megújuló energiaforrásokból előállított energia összarányára vonatkozó 20 %-os célkitűzés és a közlekedésben használt megújuló energiaforrásokból előállított energiára vonatkozó 10 %-os célkitűzés megfelelő és megvalósítható feladat. A fenntartható befektetésekhez szükséges azonban a hosszú távú kiszámíthatóság. Ezáltal csökkenthető az import energiahordozóktól való függőség, illetve elterjeszthető az új energetikai technológiák használata. A várakozások szerint az eredetileg is egy, az átlagos ásványolajénál sokkal alacsonyabb kéntartalmú alapanyagból származó termék megfelelő gázolaj keverőkomponensnek bizonyul majd ilyen szempontból [5].

Az Európai Tanács 2007 márciusában újra megerősítette a Közösség elkötelezettségét a megújuló energiaforrásokból előállított energia 2010 utáni, a Közösség egészében való fejlesztése iránt. Jóváhagyták a minden tagállam által költséghatékony módon bevezetendő és elérendő kötelező minimális célkitűzést, miszerint a bioüzemanyagoknak a közlekedési benzin- és dízelgázolaj legalább 10 %-át kell kitenniük. A megvalósítás feltétele a fenntartható előállítás és a biztonságos és műszakilag megfelelő üzemeltetést lehetővé tevő bekeverési arány alkalmazása [5].

Az Európai Parlament és a Tanács 2009/28/EK irányelve szerint a hulladékból, a maradékanyagokból, a nem élelmezési célú, cellulóztartalmú anyagokból és a lignocellulóz-tartalmú anyagokból előállított biomotorhajtóanyagokat az egyéb bioüzemanyagok hozzájárulásához viszonyítva kétszeresen kell figyelembe venni. Az alábbiakban látható a hulladék alapú biomotorhajtóanyag figyelembevételével számoló képlet [5]:

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

Ahol:

- $e_{w/c}$ – hulladékból, maradékból, nem élelmezési célú, cellulóztartalmú vagy lignocellulóztartalmú anyagokból előállított bioüzemanyagok;
- e_e – elektromos közúti járművek által fogyasztott megújuló elektromos energia;
- e_b – az EU fenntarthatósági kritériumainak megfelelő bioüzemanyagok;
- e_a, e_s – megújuló energiák a vízi és légi közlekedésben;
- e_p, e_d – bio-tartalmú motorbenzin és dízelgázolaj [5].

Az Európai Unióban jelentkező dízelgázolaj keresletnövekedés és a környezetvédelmi előírásokra való tekintettel, melyeket egyébként motorbenzin esetén a nem is kőolajfinomítói terméknek számító bioetanol bekeverésével viszonylag egyszerűen meg lehet oldani, a dízelgázolaj bio- vagy hulladék eredetű keverőkomponenseknek előállítása még igen nagy kihívásokat tartogató terület. Éppen ezen okok miatt a dízelgázolaj keverőkomponensként alkalmazható vegyületek, elegyek nyújtotta lehetőségekkel foglalkozom.

2. BIOEREDETŰ DÍZELGÁZOLAJ KEVERŐKOMPONENSEK

A mezőgazdasági eredetű motorhajtóanyagokat más néven biomotorhajtóanyagoknak is hívják. Ezeket alkalmazásba vételük ideje alapján négy generációba sorolhatjuk az **1. táblázatban** látható módon [9-12].

Eszerint az első generációs bio-motorhajtóanyagok csoportjába tartozik például a sajtolással vagy extrakcióval kinyert növényolaj. Ez használható a Diesel-motoros gépjárművek meghajtására, viszont az észterkötés hidrolízisekor keletkező szabad zsírsavak korróziót okoznak, a telítetlen szén-szén kettős kötések gyantásodásra hajlamossá teszik a vegyületet, ami például adagolórendszerbeli eltömődéseket eredményezhet, ezen kívül a kémiaiilag kötött oxigén ugyan az égést tökéletesíti, de emellett lecsökkenti a hajtóanyag fajlagos energiatartalmát. További hátrány a szabványosnál jóval kisebb 35-45 közötti cetánszám és a kedvezőtlen hidegoldali tulajdonságok, mint például a magas dermedéspont (egyedi komponensek esetén fagyáspont).

1. táblázat

Biomotorhajtóanyagok osztályozásának rendszere [8-10]

Első generáció	Második generáció	Harmadik generáció	Negyedik generáció
• bioetanol • növényolajok • biodízelek • előzőek + kőolaj alapú hajtóanyagok elegyei	• biogázolajok (növényolajok hidrogénezéses izomerizálása) • bioetanol lignocellulózsból • biobutanol • biokomponensek molekulaalkotóként (pl. bio-ETBE) • biometán (biogáz) • stb.	• nagyobb szénatomszámú (>C4) bioalkoholok • szintetikus biomotorhajtóanyagok szintézisgázból (beleértve a bioetanolt is) • szintetikus benzin és gázolaj (lepárlási olajok hidrokrakkolása) • bioparaffinok szénhidrátokból lignocellulózokból • dimetil-éter (DME) • stb.	• biohidrogén • szintetikus biometán • biometanol • bio elektromos áram (közvetett módon energiatelepekhez) • stb.

Első generációs még a biodízel, mely növényi vagy állati eredetű olajból vagy zsírból előállított zsírsav-metilészter szintén rendelkezik az előbb említett hátrányos tulajdonságokkal. Európában még mindig ez az eljárás a legelterjedtebb a növényi és állati zsiradékok dízelgázolajba keverhetőségét segítő átészterezésére, azonban a biodízel előállítása a vegyületek elvártnál kisebb stabilitása miatt hosszútávon nem kedvező. Emellett az előállításhoz szükséges üzem létesítése zöldmezős beruházásnak számít, ami miatt gazdasági szempontból sem feltétlenül előnyös a technológia. Ráadásul ez nem jelentheti a megoldást a nagymértékű importfüggőség csökkentésének problémájára, mivel a jelenleg érvényes dízelgázolaj szabványban a biodízel maximális arányát 7 V/V%-ban írják elő. Ez a szám várhatóan nem változik már a jövőben, mivel a motor- és autógyártó cégek ezt nem támogatják a szerkezeti anyag és motorkonstrukciós összeférhetlenség tényére hivatkozva [13].

Az ismertetett besorolási rendszerben már második generációs számító biogázolaj növényi és állati eredetű triglicerid alapanyagból katalitikus hidrogénezéssel előállított gázolaj forrásponttartományba eső forráspontú izo- és normál paraffinok elegye. Ebből következően a hátrányok közül csak a normál paraffinok magas arányából adódó kedvezőtlen hidegfolyási tulajdonságokkal kell számolni. Ez azonban megfelelő átalakításokkal elért normál/izo paraffin aránnyal beállítható. Azaz izomerizáció szükséges, ha ez nem oldható meg az előállítással együtt egy lépésben.

Létezik azonban más jellemzőkön alapuló besorolási rendszer is. Például bizonyos esetekben az alapanyag eredete a meghatározó. Ebből a szempontból vizsgálva a biogázolaj csak első generációs számít, mivel alapanyaga a biodízeléhez hasonlóan mezőgazdasági termék. Viszont amennyiben ezt hulladékból állítjuk elő, már második generációként említhetjük [11].

Az előzőekben ismertetett termékek további előnye, hogy az eddigi motorkonstrukciók változtatása nélkül felhasználhatók, bár a növényolaj nem, és a biodízel is csak korlátozott arányban keverhető szabványos dízelgázolajba [14-15]. Ezen kívül a jelenleg is üzemelő elosztórendszereken keresztül a fogyasztóhoz továbbíthatók, nem szükséges a felhasználáshoz biztonságtechnikai fejlesztés, illetve ez számottevő többletterhet nem jelentő a környezetre, hiszen részben éppen a mobilitás környezetre gyakorolt káros hatásainak csökkentése érdekében kerültek kifejlesztésre. Ami egyértelműen a biogázolaj előnyei között említhető, az a nagy cetánszám, az alacsony dermedéspont, CFPP, és hogy lehetőség nyílik a technológia integrálása a már meglévő hidrogénforrással rendelkező

kőolajfinomítói környezetbe. Ebben az esetben nincs szükség újabb üzem létesítésére, ha a meglévő hidrogén forrás elegendő az új igények kielégítéséhez. Emellett a kőolajfinomítói infrastruktúra, az analitikai vizsgálatokhoz, karbantartáshoz, termelésütemezéshez, optimalizáláshoz már tapasztalt szakembercsoportok és megfelelő felszerelések, műszerek is rendelkezésre állnak.

3. ALAPANYAGOK ELEGYALKOTÓINAK KIVÁLASZTÁSA

Egy megfelelő bioeredetű dízelgázolaj keverőkomponens gazdaságos előállításához különböző szempontokat figyelembe véve kell az alapanyagot megválasztani. Ezek a szempontok az esetek többségében gazdaságossági alapokra vezethetők vissza.

A biogázolaj előállítása megoldás lehet az Európai Unióban érvényes dízelgázolaj biokomponens tartalomra vonatkozó előírást illetően, főleg, ha ezt hulladéknak számító trigliceridekből kiindulva valósítjuk meg. Ilyen a fehérje feldolgozókból származó hulladékzsiradék. A további mennyiségi igények kielégítésére a finomítók a dízelgázolajba közvetlenül nem keverhető (nem megfelelő minőségű) áramokat is igyekeznek bekeverhető minőségűvé javítani. Ezek egyike az FCC üzemben keletkező alacsony értékű LCO, melyet benzin előállítás céljából recirkuláltatnak a technológiában. Azonban az eddig ismertetett motorhajtóanyag iránti igények trendjei nem jelzik az egységnyi kőolajmennyiségre jutó benzinhozam túl magasra növelését, főleg nem a dízelgázolaj keverőkomponensek mennyiségének rovasár. Az LCO nagy aromástartalma és ezért kis cetánszáma jelent akadályt a dízelgázolajba keverhetőséget illetően. Habár a hidrogénező minőségjavítás következtében többgyűrűs aromástartalma is a gyűrűk felszakadásának eredményeképpen csökken, az egygyűrűs aromások koncentrációja nem változik számottevően, és így nem várható nagy javulás a cetánszám tekintetében sem. Ezt több eddigi kutatási eredmény is alátámasztja [16].

Nor Azizi és társai pontosan ezen kőolajfinomítói áram $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátoron történő aromástelítő hidrogénezését vizsgálták. Az LCO kezdeti 72 m/m%-os aromástartalma a termékek vizsgálati eredményei alapján 50%-kal csökkent, ami jó eredménynek mondható [17].

A hulladék zsíradékból keletkező biogázolaj paraffintartalma feljavíthatja ezeket a tulajdonságokat, de ettől függetlenül az LCO bekeverésének érdemes felső határt szabni, hogy ne rontsa le túlságosan a dízelgázolaj tulajdonságait. Az állati eredetű hulladékzsiradék feldolgozásának megvalósíthatóságát az is alátámasztja, hogy Huber és társai által publikált közlemény szerint növényolajok és nehéz olajpárlat (5-50 % napraforgóolaj tartalmú nehéz olajpárlat) elegyek hidrogénezésével kitűnő minőségű termékek állíthatók elő. Kísérleteiket állóágyas reaktorban végezték általános finomítói hidrogénező műveleti paraméterek mellett (300-450 °C hőmérséklet, 50 bar nyomás, $5,2 \text{ h}^{-1}$ folyadékterhelés, 1600 Nm^3 hidrogén/ m^3 alapanyag arány). Katalizátorként

szulfidált $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátort alkalmaztak. Egy meglévő finomítói kéntelenítő üzemben nagy hozammal állítottak elő gázolaj forrásponttartományba eső terméket. Rámutattak, hogy 5% napraforgóolaj tartalmú nehéz olajpárlat felhasználásával 350-400 °C hőmérséklettartományban nyerhető a legnagyobb hozammal a kívánt kis telítetlen-tartalmú termék. A kutatók megállapítása szerint a növényolaj bekeversésével nő a céltermék hozama, és nem csökken a kéntelenítés hatékonysága [18].

Az Albemarle katalizátorgyártó cég kifejezetten a természetes eredetű trigliceridek más kőolajfinomítói áramokkal való feldolgozásának reakcióit, körülményeit és a keletkezett termékek egy ipari üzemre gyakorolt hatásait vizsgálták [19].

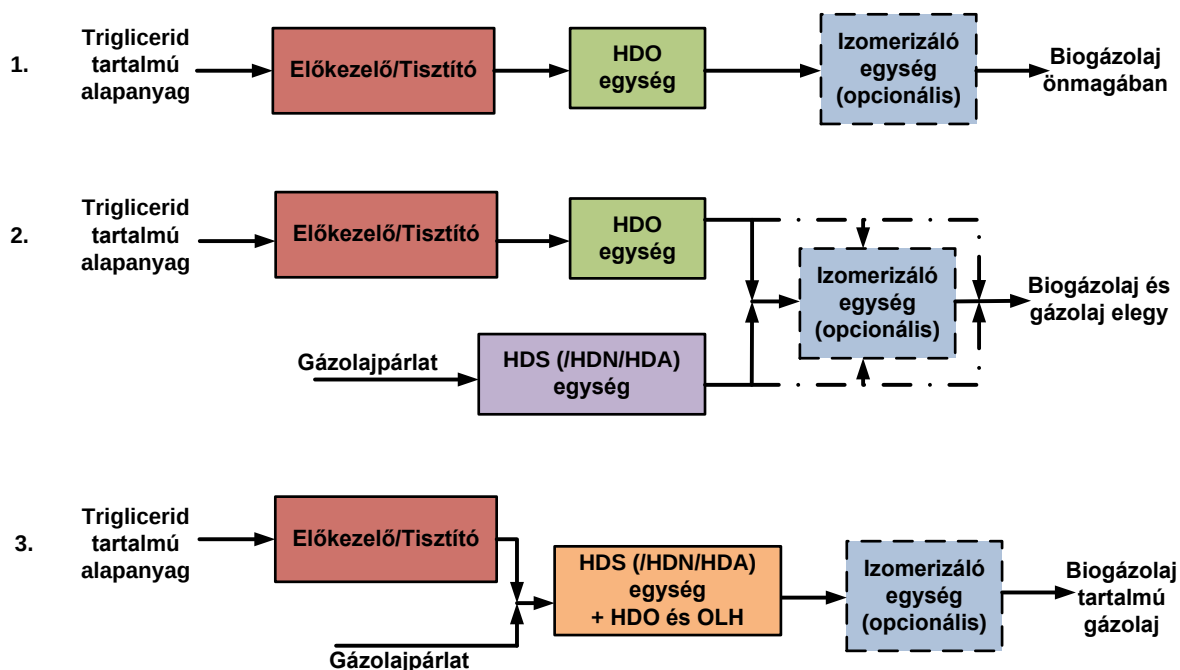
Bezergianni és kutatócsoportja például már használt sütőolaj mint hulladék zsiradék önmagában illetve gázolaj frakcióval együttesen történő hidrogénezését kutatta és a keletkezett biogázolaj tulajdonságait is vizsgálta [20].

Mikulec és társai különböző zsírsav-észter források, köztük állati zsiradékok gázolajokkal együtt történő hidrogénező átalakítását vizsgálták NiMo /hordozó és NiW /hordozó katalizátoron. A gázolaj aromástartalmának telítődési reakciói és a trigliceridek paraffinná való alakulási reakciói közötti sebességeltérés miatt indokoltnak tartják egy további reaktor beépítését a már meglévő gázolaj kéntelenítő üzembe. Emellett az eredmények biztatóak [21].

Hancsók és társai hulladék sertézsír NiMo katalizátoron történő hidrogénező átalakítását vizsgálva kedvező eredményeket publikáltak. A keletkező n-paraffinok alkotta elegyet egy második lépésben izomeriációnak vetették alá. Ezáltal sikerült hulladék alapanyagból kitűnő dízelgázolaj keverőkomponenst előállítaniuk [22].

Egy másik feldolgozást igénylő áram a lepárlási gázolaj, mely igen nagy kéntartalmú. A zsiradék és LCO hígításán kívül az egyébként is szulfidált állapotban megfelelő aktivitású katalizátor számára biztosítja a szükséges kéntartalmat.

A trigliceridből hidrogénező átalakítással történő biogázolaj előállítás lehetséges technológiai megvalósításának módjait **6. ábra** mutatja [23].



6. ábra

Biogázolaj előállításának lehetséges technológiai megvalósításai [23-25]

A triglicerid tartalmú alapanyag előkészítés után a hidrogénező oxigéneltávolító (HDO) egységbe jut, ahol biogázolajjá alakul. Egy további izomerizáló egységben cetánszám csökkenés mellett javítani lehet a termék hidegfolyási tulajdonságait, ha szükséges. Ilyen eljárás például a finn Neste olajvállalat NExBTL technológiája [23].

A triglicerid-tartalmú alapanyagot előkészítést követően a HDO egységbe vezetik, ahol végbemegy az oxigéneltávolítás, (a termék n-paraffintartalmát szükség esetén izomerizálhatják – ezáltal kisebb forráspontú és jobb hidegfolyású tulajdonságokkal rendelkező i-paraffinokat előállítva) majd ezután bekeverik a kéntelenített gázolajáramba. Ilyen eljárást alkalmaz például a kanadai Supercetane technológia [24].

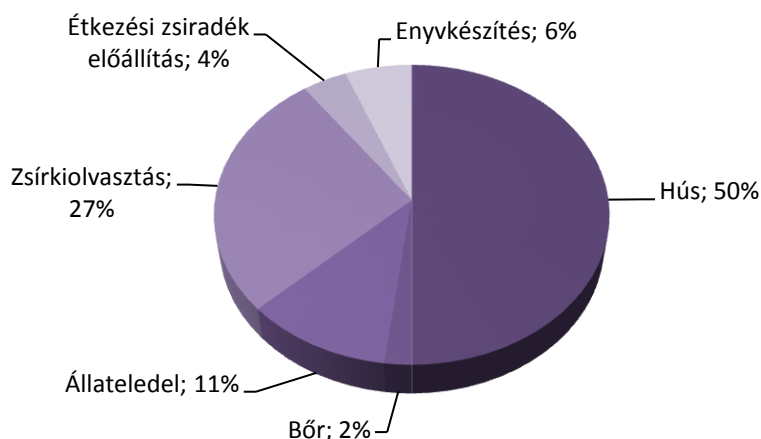
A triglicerid tartalmú alapanyagot előkészítés után a nagy kén- és aromástartalmú gázolajáramba keverik, és az így kerül a mély heteroatom-eltávolító és aromástelítő (HDS/HDN/HDA/HDO/OLH) egységbe. Itt lejátszódnak a trigliceridek kettőskötéseinek telítése és oxigéneltávolítási reakciói, míg a gázolaj esetében különböző mértékben végbemegy a kéneltávolítás és aromástelítés. A technológia végén ebben az esetben is alkalmazható izomerizáló lépés minőségjavítás céljából. Az ilyen együttes feldolgozáson („co-processing”) alapuló eljárás során egy lépésben állítható elő biogázolaj tartalmú gázolaj. Például a brazil H-Bio eljárás tartozik ebbe a csoportba [24-26].

Mindhárom esetben a HDO/HDS reaktorok előtt egy védőreaktor (vagy katalizátorágy) beépítése is célszerű lehet, melyben enyhébb műveleti paraméterek mellett végbemegy részben a szennyező komponensek eltávolítása, részben a kettőskötések telítése. Ezáltal növelhető a hidrogénező katalizátor élettartama és a konverzió is, illetve csökkenthető az alapanyag fő reaktorban történő polimerizálódásának valószínűsége [23-25].

Ezek közül a leggazdaságosabb változat, amihez már meglévő üzemeket használnak fel. A finomítói hidrogénező technológiákat vizsgálva a gázolaj kéntelenítő technológia és annak katalizátorai, műveleti paraméterei megfelelőek lehetnek együttes feldolgozás (co-processing) céljára. Így a HDS üzemben megfelelő, célirányos átalakítás után elő lehet állítani trigliceridek LCO és gázolajpárlatok elegyéből biogázolaj tartalmú gázolajat.

3.1. HULLADÉKZSIRADÉK

A vágóhídi feldolgozás során hozzávetőlegesen a levágott állatok 50-50 %-ából lesz hús és melléktermék, melynek összetételét a **7. ábra** szemlélteti [27].



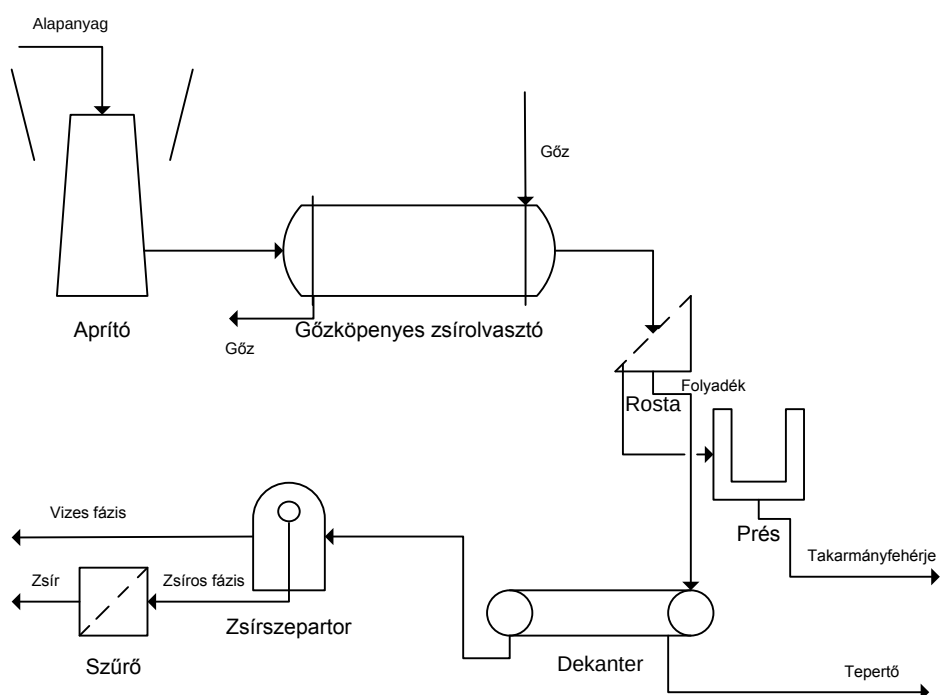
7. ábra

Az állatok jellemző felhasználása [27]

Az Európai Unióban körülbelül 17 millió tonna keletkezik évente ezekből a „melléktermékekből”; ezen belül 14,5 millió tonna származik emberi fogyasztásra alkalmasnak ítélt állatokból. Ezeknek különféle felhasználási formája van (fehérje-, zsír-, szappan-, állateledel előállítás) [27-28].

Tehát a vágóhídi állatok melléktermékei és az elhullott állatok fehérjefeldolgozóba kerülnek, ahol viszonylag jelentős mennyiségű emberi fogyasztásra nem alkalmas zsiradékot is tartalmazó melléktermék és hulladék keletkezik, amire érdemesnek tűnik

valamilyen hasznosító eljárás kifejlesztése. Ezekből a melléktermékekből kell a zsírokat a két lehetséges, száraz vagy nedves eljárással elválasztani. Ezek közül a száraz eljárás víz rendszerbe juttatása nélkül működik, így nem szükséges a préselés után kapott szilárd fázis szárítása, ami nagy energia- és ezen keresztül üzemeltetési költségmegtakarítást jelent. Emiatt csak ezt az eljárást mutatom be részletesen. Az aprított alapanyag egy gőzzel fűtött köpennyel ellátott reaktoron halad át, ahol a hőmérséklet éppen a zsírtartalom megolvadásához elegendő. Ezt követően préseléses szilárd-folyadék szeparációval elválasztásra kerül a „tepertő” és a cseppfolyós zsíros, vizes emulzió, majd ezt vizes és zsírban gazdag fázisokra választják szét. A zsírt ezután még szűrik. A technológia egyszerűsített folyamatábrája a **8. ábrán** látható [27].



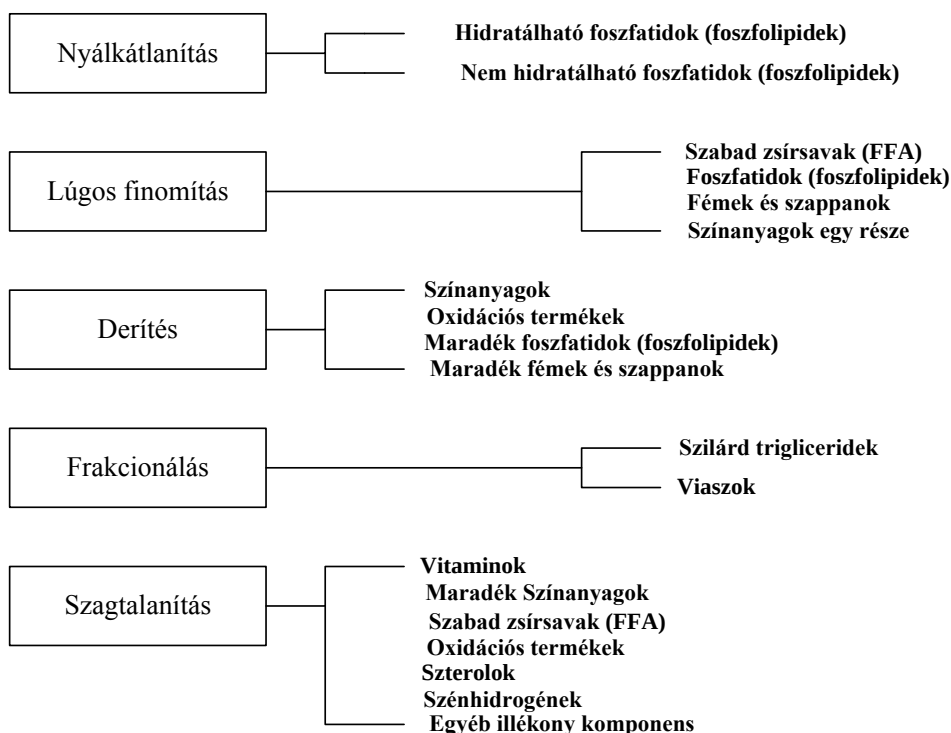
8. ábra

A száraz zsírkiválasztó eljárás vázlatos folyamatábrája [27]

A trigliceridek katalitikus hidrogénezésének első alapanyagai növényi olajok voltak, de míg ezek trigliceridekből, kis mennyiségű mono- és digliceridből, és néhány zsírsav, foszfolipid, szterol és fém szennyezőből állnak; így feldolgozásuk, akár tisztán, akár a fosszilis eredetű gázolajjal együtt megvalósítható, addig az állati zsírokban sokkal több szennyező található, melyek koncentrációját először csökkenteni szükséges, ha önmagában alkalmazzuk alapanyagként [27-28].

A tisztítási lépést itt is elhagyhatjuk a megfelelően alacsony bekeverési arányt alkalmazva. Viszont például a zsírban viszonylag nagy koncentrációban levő foszfor, kalcium, magnézium, kálium és nátrium lerakódhatnak a katalizátor felületén, lefedve annak aktív helyeit, ezáltal nagymértékben csökkentve annak aktivitását. A zsír nagymennyiségben tartalmazhat szabad zsírsavakat, melyek a reaktorrendszer korrózióját elősegítő tényezőként kell kezelni, például biodízel előállítását tervezve, de a biogázolaj előállításakor ilyen problémákkal nem kell számolni. Emellett viszont a foszfor és az imént említett fémek dezaktiválják a katalizátort a pórusok eltömítése miatt, ráadásul nagyobb nyomásesést eredményeznek a katalizátorágyon. Ezért szükséges még az előállítás után a zsírban maradt P, Na, K, Ca, Mg vegyületek eltávolítása is [27, 29].

Növényolajok megfelelő tisztítására már többféle műveletet is alkalmaznak. A **9. ábrán** is látható módszerek alkalmasak lehetnek a zsírok tisztítására. A nyálkátlanítás éppen a foszfortartalmú vegyületek kivonására szolgál, így nagy jelentőségű a hulladékzsíradék előkészítése során is [29].

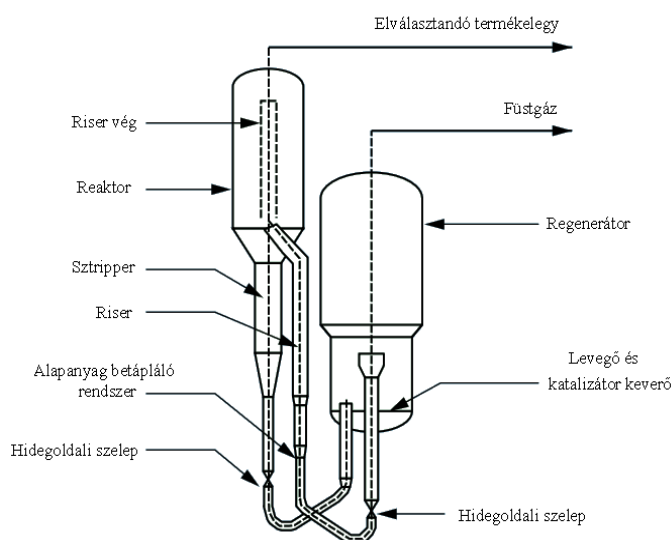


9. ábra

A növényolajokra kifejlesztett tisztítási eljárások és az azokkal eltávolítható fő szennyezők [29]

3.2. KÖNNYŰ CIKLUSOLAJ

Valamennyi korszerű kőolajfinomítóban található fluidkatalitikus krakkoló üzem, melynek feladata a nehezebb párlatok könnyebb termékekké alakítása karbon (szén) kinyerés útján. Az alapanyagban számos szennyező előfordul vegyület formában, mint a kén, nitrogén, vanádium, nikkel, nátrium. A műveleti paramétereket tekintve viszonylag kis nyomáson, a krakkoló technológiákra jellemző hőmérséklettartományban működik, a krakkolás céltermékétől függően beállított katalizátor/alapanyag arány mellett. Az eljárás általános reaktor/regenerátor rendszerének egyszerűsített folyamatábrája a **10. ábrán** látható [30].



10. ábra

Az Exxon Flexicracking IIIR eljárás általános reaktor/regenerátor rendszerének egyszerűsített folyamatábrája [30]

A változó igényekhez történő alkalmazkodást a reaktor riser feletti fluidizált katalizátorpuffer biztosítja. A túlkrakkolás megakadályozásában alapvető az Exxon által szabadalmaztatott „riser terminációs” rendszer. A katalizátorcirkulációt a használt katalizátor állványcsőben lévő fojtószeleppel szabályozzák, a többi katalizátorszelepnek csak a vészhelyzeti kiszakaszolás a szerepe. Az egyfokozatú regenerátor az igényeknek megfelelően magas hőmérsékleten teljes vagy részleges égési módban is üzemelhet. A folyamathoz illeszthető az Exxon nedves gázmosó technológiája, amely a füstgáz SO_x és porterhelését a környezetvédelmi határértékre csökkenti [30-31].

Tehát ez egy igen termékrugalmas és összetett technológia. Az értékesebb termékek mellett azonban LPG, benzin, keletkezik LCO, HCO, iszap és koks is, melyek viszonylag

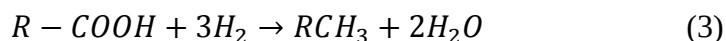
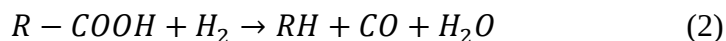
kisebbs profittal értékesíthetők. Ezek közül az LCO-t hidrogénezés után motorikus gázolajhoz keverhető megfelelő keverőkomponenssé lehet alakítani. Ennek oka az, hogy ez egy akár 50-75 m/m% aromástartalmú, nagy, 300-400 mg/kg LCO kéntartalmú, alacsony cetánindexű (20-30) áram, amelyet a dízelgázolaj minőséget meghatározó paraméterek romlása nélkül abba közvetlenül bekeverni nem lehet. Ezért értéke a finomító számára alacsony. Érdemes megfontolni átalakítását értékesebb, telítettebb komponensekké, mely által sűrűsége is kedvezően csökken. Az iparban lehetőség nyílik ezek hidrogénező eljárásokban történő telítésére, sőt emellett a kéntartalom csökkentése is megvalósul. A MOL 2006 óta alakítja át az FCC üzemben keletkezett LCO egy részét dízelgázolaj keverőkomponenssé. Az ott végzett kísérletek eredményei alapján a lepárlási gázolajból 20 % LCO bekeverésével is a szabvány előírásainak megfelelő tulajdonságú termék állítható elő [32].

3.3. LEPÁRLÁSI GÁZOLAJ

A lepárlási gázolajat a kőolajfinomító atmoszférikus és vákuumlepárló üzemében állítják elő. Ez teszi ki a finomító dízelgázolaj forráspont tartományú áramainak nagy részét. Ez az áram semmilyen átalakító eljárás nem halad át, így összetételét főleg a finomított kőolaj alapanyag minősége és kismértékben a rektifikáló oszlopban beállított műveleti paraméterek határozzák meg. Számunkra kiemelten fontos jellemzői közé tartozik nagy kéntartalma.

4. AZ EGYES ALAPANYAG ÖSSZETEVŐK ÁTALAKÍTÁSÁNAK KÉMIAI HÁTTERE

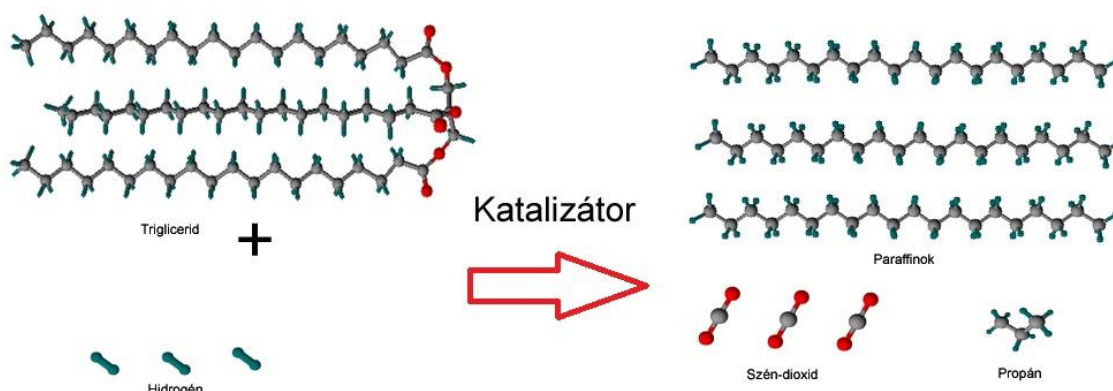
A hulladék eredetű állati zsiradékból történő szénhidrogén, döntő részben paraffin előállítása egy igen összetett eljárás. A reaktorba bevezetett zsír hidrogén atmoszférában reagál jellemzően $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ vagy $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátorok jelenlétében. Először a triglicerid szénláncban esetlegesen előforduló kettős kötések telítődnek. (Az élelmiszeripari jelentőségű margarin gyártása is többnyire Ni katalizátoron zajlik hasonló körülmények között.) Ez a folyamat már 150-200 °C-os hőmérsékleten, 40-50 bar nyomáson lejátsszódik, és nagy befolyással van a folyamat összesített hidrogénfogyasztására. Több kettős kötés esetén polimerizáció is bekövetkezhet, valamint elkerülhetetlen magasabb hőmérsékleten a krakkolódás, mely során kisebb szénatomszámú szénhidrogének és koks is képződnek. Az LCO aromástartalma is telítődik, mely során főleg naftének keletkeznek. Szigorúbb műveleti paraméterek esetén lejátsszódhat a gyűrűk felnyílása, a nafténes gyűrűt tartalmazó szénhidrogén normál- és izo-paraffinokká alakulása. A reaktorban az alapanyag lepárlási gázolajtartalmával bevitt kén eltávolítása is megtörténik a katalizátoron. A glicerín-zsírsvészterek bontási folyamata nagyon összetett, és számos termék kialakulásához vezethet, de az egyszerűség kedvéért csak a legfontosabb mechanizmusok kerülnek szemléltetésre a kéntelenítéssel együtt. A folyamat eredő hőszínezete exoterm. A szokásos hidrogénezési körülmények mellett gyakorlatilag a trigliceridek közel 100 %-os konverziója elérhető, mely során szabad zsírsavak, mono- és digliceridek keletkeznek. A zsírsavak 3 különböző úton alakulhatnak át normál paraffinokká; dekarboxilező (1), dekarbonilező (2) és hidrogénező oxigéneltávolító (3) reakciókkal [15, 22, 33-41]:



4.1. DEKARBOXILEZÉS

A dekarboxilezési folyamat során a zsírsav molekula oxigéntartalma a teljes karboxilcsoport kilépése mellett távolítható el CO_2 formájában. A reakcióban a megfelelő zsírsavból egy eggyel kisebb szénatomszámú paraffin, szén-dioxid és propán keletkezik. Tehát veszteség lép fel a főtermékre nézve, viszont a hidrogénfogyás ekkor viszonylag alacsony. A két utóbbi vegyület alkotta gázelegy propántartalma elválasztást követően

energetikai hasznosításra alkalmas. A bruttó reakció, melyben egy zsírsav trigliceridből kiindulva eljutunk a felsorolt termékekhez, a **11. ábrán** látható.

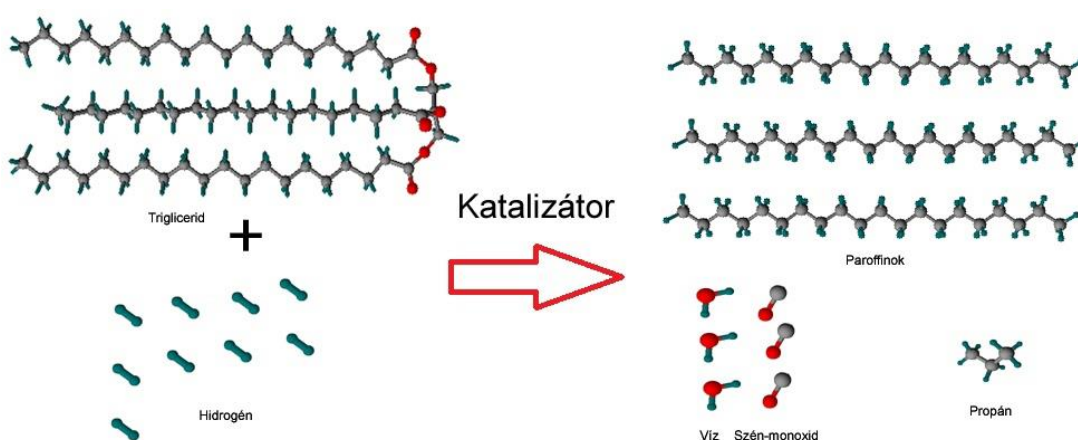


11. ábra

A zsírsav triglicerid dekarboxilezésével történő átalakítása során keletkező termékek

4.2. DEKARBONILEZÉS

A dekarbonilezési folyamat során a zsírsav molekula oxigéntartalma a karbonilcsoport kilépése mellett távolítható el CO és víz formájában. A reakcióban a megfelelő zsírsavból egy eggyel kisebb szénatomszámú paraffin, szén-monoxid, víz és propán keletkezik. Tehát itt is szénatom veszteség lép fel a főtermékre nézve, viszont a hidrogénfogyás ekkor közepesnek tekinthető. A három utóbbi vegyület alkotta gázelegy propán- és CO tartalma elválasztást követően energetikai hasznosításra alkalmas, míg a keletkező víz károsíthatja a katalizátort. A bruttó reakció, melyben egy zsírsav trigliceridből kiindulva eljutunk a felsorolt termékekhez, a **12. ábrán** látható.

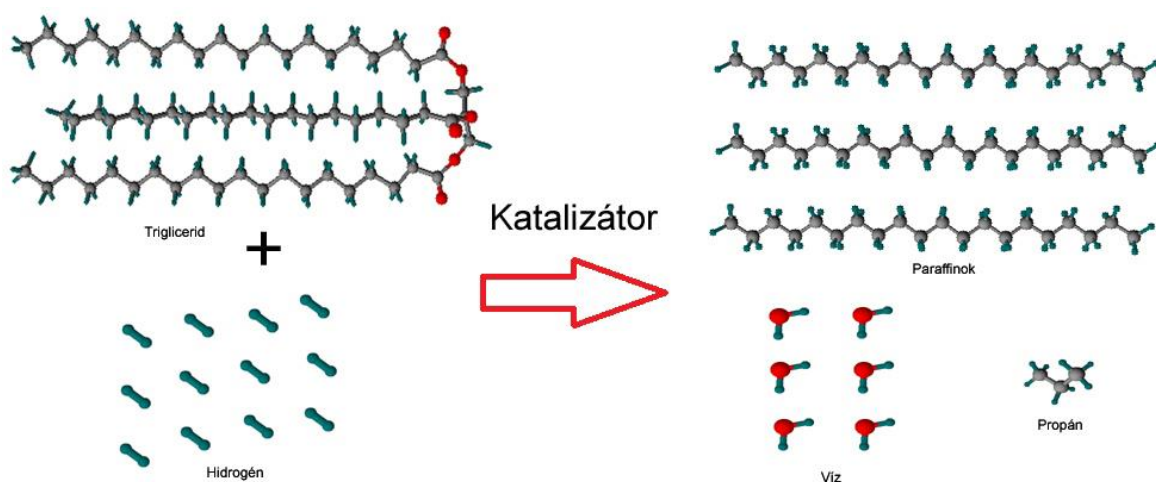


12. ábra

A zsírsav triglicerid dekarbonilezésével történő átalakítása során keletkező termékek

4.3. HIDROGÉNEZŐ OXIGÉNELTÁVOLÍTÁS

A hidrogénező oxigéneltávolítási folyamat során a zsírsav molekula oxigéntartalma víz formájában kerül eltávolításra. A reakcióban a megfelelő zsírsavból egy vele azonos szénatomszámú paraffin, víz és propán keletkezik. Tehát itt nem lép fel szénatom veszteség a főtermékre nézve, viszont a hidrogénfogyás ekkor a legnagyobb a 3 reakcióutat tekintve. A keletkező propán elválasztását követően energetikai hasznosításra alkalmas, azonban a keletkező víz károsíthatja a katalizátort. Az a reakció, amelyben egy zsírsav trigliceridből kiindulva jutunk a felsorolt termékekhez, a **13. ábrán** látható.

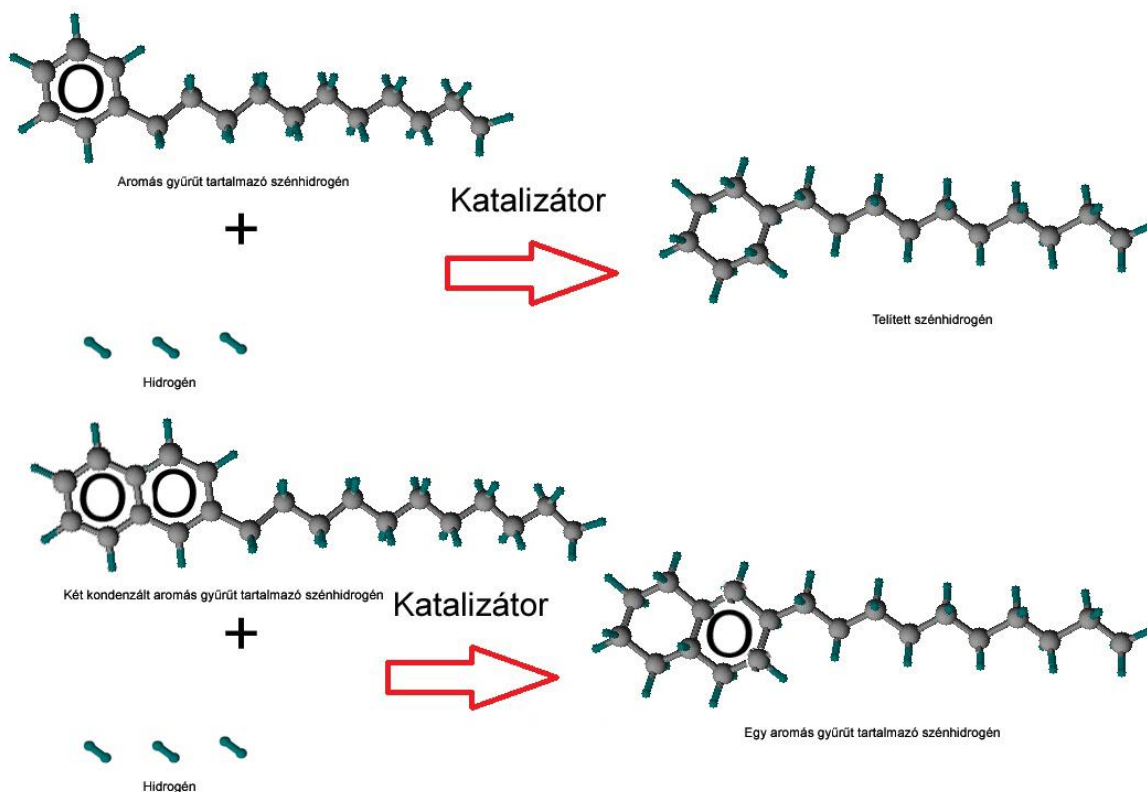


13. ábra

A zsírsav triglicerid dekarbonilezésével történő átalakítása során keletkező termékek

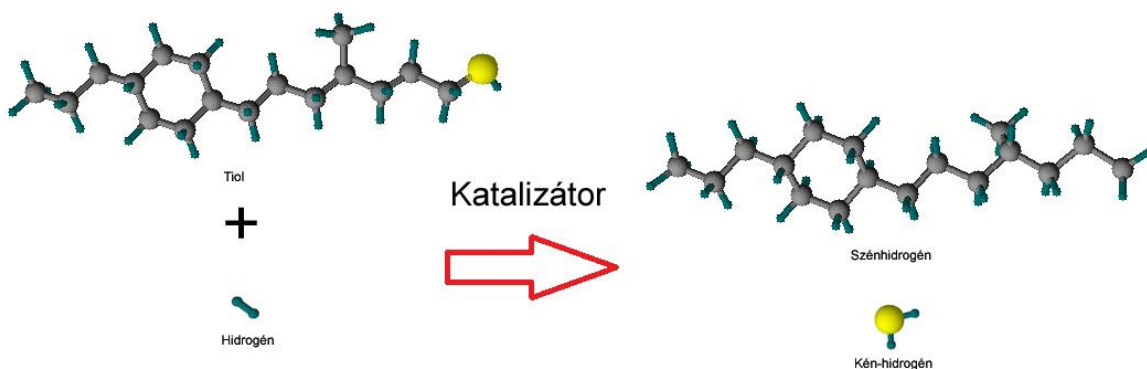
4.4. AROMÁSTELÍTÉS ÉS KÉNATOM ELTÁVOLÍTÁS

Az LCO nagy aromástartalma és a lepárlási gázolaj átlagos aromástartalma is részben telítődik a katalizátoron hidrogén felvétele mellett (**14. ábra**). Ez az exoterm folyamat az aromások mennyiségének csökkentésén túlmenően kedvezően befolyásolja az alapanyag sűrűségét is (csökken). A lepárlási gázolaj és az LCO heteroatom tartalmának (S, N) eltávolítása is lejátszódik, amelyek közül a kéntelenítés (**15. ábra**) legnagyobb jelentőségű, mivel a dízelgázolaj felhasználása során a motorból az utóátalakító katalizátorra érkező kipufogógáz kéntartalma deaktiválja a katalitikusan aktív helyeket.



14. ábra

A lepárlási gázolaj és LCO egy- és többgyűrűs aromástartalmának hidrogénező telítési reakciója



15. ábra

A lepárlási gázolaj és LCO kéntartalmú vegyületeinek kéntelenítési reakciója

Természetesen az eddig említett valamennyi reakció sebessége és az aromástelítés egyensúlyi állandója függ a kísérlet során alkalmazott különböző műveleti paraméterektől, mint például a nyomás és a hőmérséklet. Az átalakulás mértékét ezen kívül befolyásolja a folyadékterhelés és a hidrogén/alapanyag térfogatarány is.

5. KÖVETKEZTETÉSEK A SZAKMAI MEGÁLLAPÍTÁSOK ALAPJÁN

Az ismertetett irodalmak alapján belátható, hogy szükséges a biokomponens biztosítása a termékben, valamint fontos az LCO és lepárlási gázolaj minőségjavítása. Számos kutatásnak célja volt ezen folyamatok vizsgálata, de ezek együttes átalakítási lehetőségéről részletes eredményeket még nem közöltek. Kutatómunkám célja hulladékzsiradék és FCC LCO tartalmú lepárlási gázolaj katalitikus hidrogénezéssel történő átalakítása során olyan dízelgázolaj keverőkomponens gazdaságos előállítása, amely megfelel a jelenleg is érvényben lévő szabványoknak, esetleg a jövőbeli változtatások lehetőségével is számolva, előnyös hidegoldali tulajdonságokkal rendelkezik, és bekeverése nem befolyásolja hátrányosan a Diesel-motor rendeltetésszerű működését.

6. KÍSÉRLETI RÉSZ

Ebben a részben mutatom be a kísérlet során felhasznált alapanyagokat, az alkalmazott műveleti paramétereket, továbbá azokat a szabványos analitikai módszereket, melyekkel a termékek minőségét vizsgáltam. Végül a mérési eredmények kiértékelése alapján levonom következtetéseimet.

6.1. AZ ALAPANYAGOK JELLEMZŐI

A kísérlet során alkalmazott alapanyagelegy SMHZ jelű, fehérjefeldolgozó üzemből származó dögzsírból, a MOL százhalombattai finomítójának FCC üzemében keletkezett könnyű ciklusolajból (KCO) és szintén az előbb említett finomító Atmoszférikus- és Vákuumlepárló Üzeméből hozott SRGO -Straight run gas oil- (lepárlási gázolaj) jelű lepárlási gázolajból állt. A továbbiakban ismertetem a három alkotó fontosabb jellemzőit. Az általam használt hulladékzsír fontosabb adatait a **2. táblázat** tartalmazza.

2. táblázat

A kísérlet során felhasznált alapanyagba kevert SMHZ hulladékzsír jellemzői

Sűrűség 50°C-on [g/cm³]	0,8838	Zsírsavösszetétel*		
Savszám [mgKOH/100g]	85	C14:0	2,116	
Víztartalom [mg/kg]	5629	C16:0	23,375	
Fémtartalom [mg/kg]		C16:1	2,826	
Ca	195,9	C18:0	16,318	
Mg	29,3	C18:1	40,248	
K	61,1	C18:2	7,483	
Na	70	C18:3		
P	163,6	C22:1	7,634	

A zsír foszfolipid koncentrációját citromsavas kicsapás, majd ülepítési, végül szűrési műveletek segítségével csökkentettem. A fémes szennyezők szintén vízdoldható sóvá alakításuk után kivonhatók a zsírból. A felhasznált SRGO és KCO (könnyű ciklusolaj) áramok főbb jellemzőit a **3. táblázatban** foglaltam össze.

3. táblázat

A kísérlethez felhasznált alapanyag SRGO és KCO összetevőinek minőségi jellemzői

Jellemzők	SRGO	KCO
Sűrűség, 15°C [g/cm ³]	0,8363	0,9583
Kinematikai viszkozitás, 40°C [mm ² /s]	2,621	2,738
Kéntartalom	0,719 %	220 mg/kg
Nitrogéntartalom	23 mg/l	286 mg/kg
CFPP [°C]		
Egygyűrűs aromások	18,2	21,76
Többgyűrűs aromások	8,99	65,35
Összes aromás	27,19	87,11

Megfigyelhető, hogy a KCO kéntartalma mindössze 220 mg/kg, ami azzal magyarázható, hogy a százhalombattai kőolajfinomítóban az FCC üzem alapanyagát előre kéntelenítik. Így a végső termékek további kéntelenítésekor el tudják érni a szabványban előírt legfeljebb megengedett alatti kénkoncentrációt.

Az SRGO áram kéntartalma 7190 mg/kg gázolaj, így - a várakozások szerint - a zsírsavtrigliceridekben kémiai kötésben levő oxigén eltávolításához megnövelt aktivitást biztosít a katalizátoron szulfidált állapotának folyamatos fenntartásával. (Ezt nevezik Varga- vagy kénhidrogén-effektusnak.) Maga a kéntelenítés a kőolajfinomítóban CoMo/Al₂O₃ vagy NiMo/Al₂O₃ katalizátoron megy végbe hidrogén atmoszférában.

A gázolaj keverőkomponenssel szemben támasztott követelmények meghatározásához ismerni kell az adott kőolajfinomító egyéb keverőkomponenseinek mennyiségét és tulajdonságait. Ezen kívül szem előtt kell tartani a mindenkori motorhajtóanyag szabványok által megszabott határértékeket, melyek dízelgázolaj esetén a **melléklet 1. táblázatában** láthatók.

A kísérlethez felhasznált alapanyagelegyek összetevőinek aránya a **4. táblázatban** látható. Ezenkívül feltüntettem az arányok alapján számított és mérésekkel igazolt főbb jellemzőket is (kéntartalom, egygyűrűs- és többgyűrűs aromástartalom).

4. táblázat

A kísérletsorozatban alkalmazott alapanyagelegyek összetétele (m/m)%

Alapanyag	SRGO	SM1	SM2	SM3	SM4
SMHZ	0	0	5	15	20
KCO	0	10	10	10	10
SRGO	100	90	85	75	70
Kéntartalom, mg/kg	7190	6493	6133,5	5414,5	5055
Egygyűrűs aromások, (m/m)%	18,2	18,556	17,646	15,826	14,916
Többgyűrűs aromások, (m/m)%	8,99	14,626	14,1765	13,2775	12,828

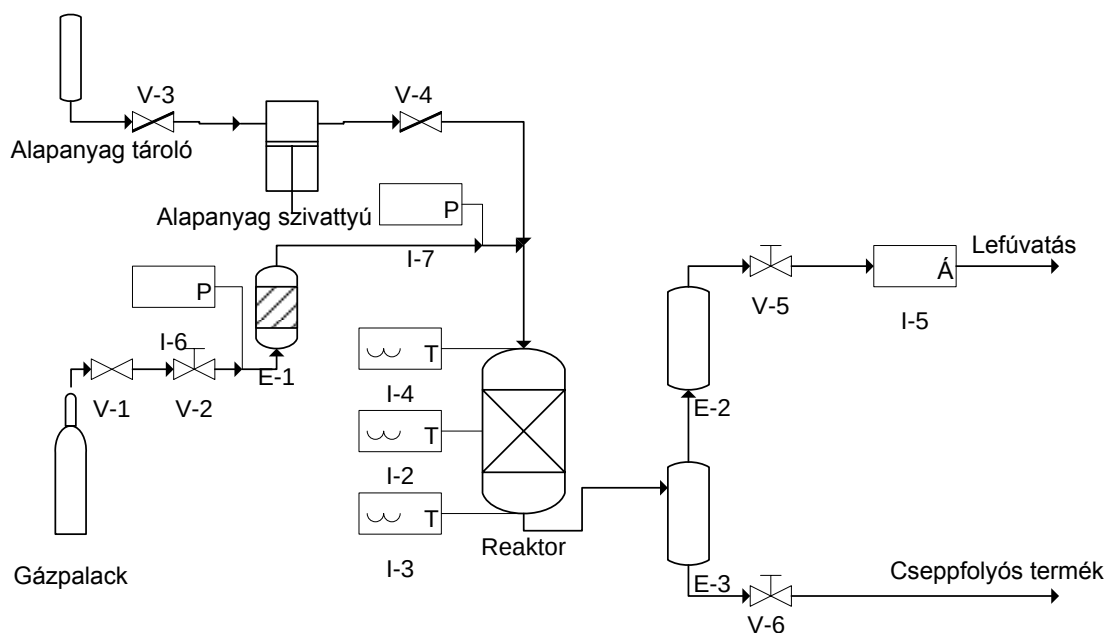
6.2. KÍSÉRLETI BERENDEZÉS

A kísérletsorozatot a Pannon Egyetemen, a MOL Ásványolaj- és Széntechnológia Intézeti Tanszék reaktorkísérleti kutatócsarnokában található nagylaboratóriumi mérésekre alkalmas reaktorrendszerén végeztük folyamatos üzemben. A berendezés egyszerűsített folyamatábrája az **16. ábrán** látható (jelölésmagyarázat: **5. táblázat**). Az alapanyag az alapanyag tárolóból egy dugattyús szivattyú segítségével jut el a reaktorig, ahol belépés előtt a szelepeken és a gázszűrőn keresztül érkező hidrogénárammal találkozik. Az így kialakult fázisok együtt haladnak át a reaktoron, ahol a reakciók lejátszódnak. Ezt követően a termékfázisok gáz-folyadék szeparátorokban kerülnek szétválasztásra. A cseppfolyós termékek szelepen keresztül vehetők el, míg a gázok egy térfogatárammérőn át lefűvátásra kerülnek.

5. táblázat

A 16. ábra jelölésmagyarázata

V:1,2,3,4,5,6	szelep
I:2,3,4	hőmérsékletmérő
I:5	gázárammérő
I:6,7	manométer
E:1	gázszűrő
E:2,3	fázisszeparátor



16. ábra

A kísérleti berendezés egyszerűsített folyamatábrája

6.3. ALKALMAZOTT KATALIZÁTOR

A kísérletsorozatok alatt a katalitikus hidrogénezéshez az iparban is alkalmazott $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ kétfunkciós katalizátort használtam. A nikkel promotorként szolgál. A kísérlet megkezdése előtt a katalizátort a reaktor középső szakaszába töltöttük be szilícium-karbiddal (SiC) együtt, ami a folyadék ipari méretű egységeiben kialakuló hidrodinamikai és hőeloszlási viszonyok elérésére szolgált. A további SiC és üveggyűrű rétegek a katalizátor mechanikai szennyezőktől való védelmét szolgálták. A katalizátor aktivitását betöltés után szulfidálással növeltük dimetil-diszulfid tartalmú gázolajos kezeléssel.

6.4. KÍSÉRLET MENETE, MŰVELETI PARAMÉTEREK

A kísérletsorozatot a MOL Ásványolaj- és Széntechnológia Intézeti Tanszék nagylaboratóriumi berendezésével végeztük el. Az ennek során alkalmazott paramétereket, melyeket szakirodalmi adatok és előkísérletek alapján témavezetőmmel közösen határoztunk meg, a **6. táblázatban** foglaltam össze.

6. táblázat
Alkalmazott műveleti paraméterek

Paraméterek		Érték
Hőmérséklet	[°C]	300, 320, 340, 360, 380
Nyomás	[bar]	40, 70
Folyadékterhelés	[h ⁻¹]	0,75; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0
H ₂ /alapanyag térfogatarány	[Nm ³ /m ³]	600

A kísérleteket folyamatos üzemben végeztük, a meghatározott műveleti paraméterek melletti stacioner állapotban történt a minták elvétele. Ezt követte a minták inertgázzal végzett átbuborékoltatása a folyadék termékben maradó kén-hidrogén és ammónia eltávolítására és a minta stabilizálására.

6.5. VIZSGÁLATI MÓDSZEREK

Az alapanyagok és termékek tulajdonságait a **7. táblázatban** látható szabványos analitikai módszerekkel határoztam meg.

7. táblázat
Az analitikai vizsgálatokkor alkalmazott szabványos módszerek

Jellemző	Szabványszám
Sűrűség	MSZ EN 12185:1998
Kén- és nitrogéntartalom	MSZ EN 20846:2004
Aromástartalom	MSZ EN 12916:2000
Desztillációs jellemzők	MSZ EN 3405:2000
Gázkromatográfiás vizsgálat	Shimadzu GC 2010
Kinematikai viszkozitás	MSZ EN ISO 3104:1996
Hidegszűrhetőségi határhőmérséklet	MSZ EN 116:1999

6.6. A KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK

A kísérletsorozat elvégzése után az vizsgálatok eredményeit, azaz a különböző technológiai paramétereknél nyert termékek hozamát és főbb minőségi jellemzőit a következőkben ismertetem és értékelem. Az egyes termékek hozamát a nyert szerves cseppfolyós frakció gázkromatográfiás vizsgálatának eredményei alapján határoztam meg.

Kiszámítottam a triglicerid zsírsavösszetétele alapján a különböző reakciók esetén elérhető elméleti hozamokat. Ezt követően a termékelegy gázkromatográfiás eredményeiből számított szénhidrogén összetétel alapján kiszámítottam a tényleges hozamokat, a páros és páratlan szénatomszámú szénhidrogének arányából pedig a három típusú oxigéneltávolító reakció arányát határoztam meg.

A gázolajhozamot a 196-360°C forrásponttartományba eső szénhidrogének ($C_{11} - C_{22}$) mennyiségének figyelembe vételével számítottam, az összes hozamot pedig a cseppfolyós és gáz (H_2) alapanyagra vonatkoztatva.

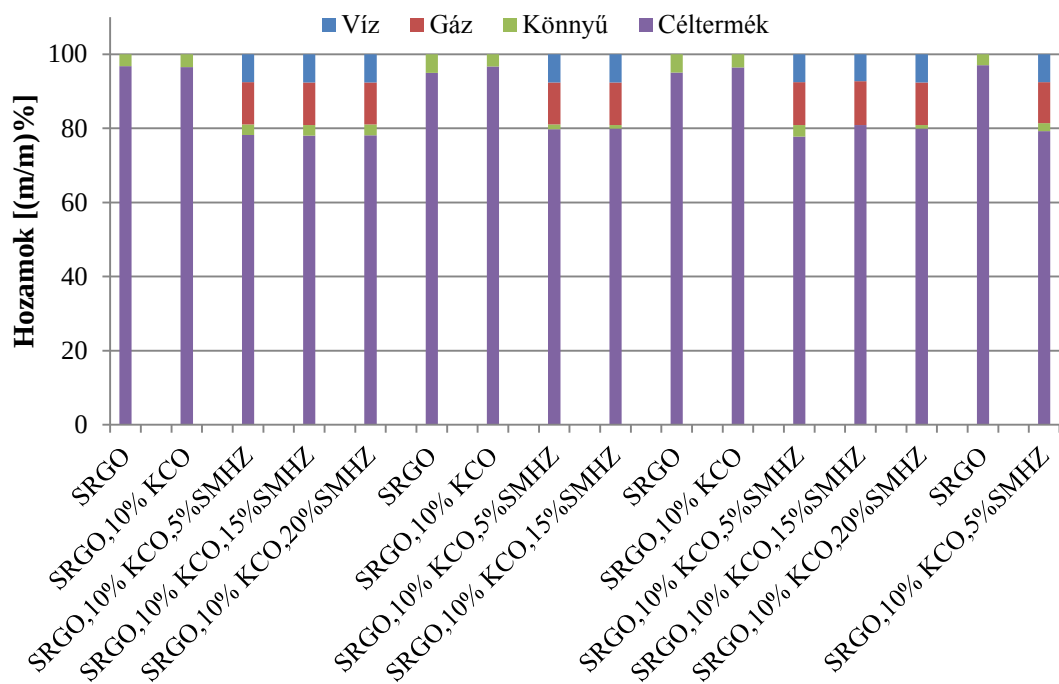
6.7. EREDMÉNYEK KIÉRTÉKELÉSE

A kísérletsorozat elvégzése után a 6.5 fejezetben felsorolt módszerek szerint elvégzett vizsgálatok eredményei alapján értékeltem a műveleti paramétereknek a termékek hozamára és minőségére gyakorolt hatását. Külön alfejezetben fejtem ki a hőmérséklet, az LCO- és hulladékzsiradék tartalom hatását a főbb minőségi jellemzőkre.

6.8. A TERMÉKHOZAMOK VIZSGÁLATA

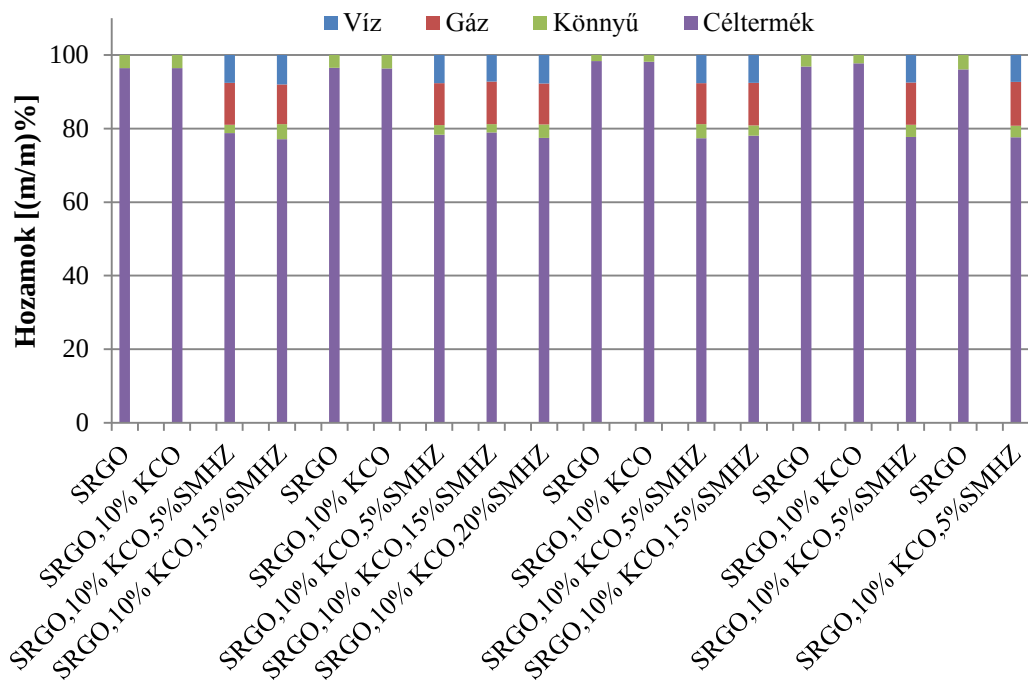
A **17. ábra** és a **18. ábra** a termékek víz-, gáz-, könnyűtermék- (C_5-C_{10}), gázolaj- ($C_{11}-C_{22}$) hozamát szemlélteti $1,0\text{ h}^{-1}$ folyadékterhelésnél, 40 és 70 bar nyomáson balról jobbra növekvő hulladékzsiradék tartalom, illetve növekvő hőmérséklet függvényében. Az ábrán látható, hogy az alapanyag zsírtartalmának növelésével csökken a gázolajhozam. A gázhozam növekedését elsősorban a nagyobb részarányú hulladékzsír átalakítása során képződő propán termék okozta, míg a víz a dekarbonileződési és HDO reakciókban keletkezik.

A cseppfolyós termék gázolaj-forrásponttartományú hozamát gázkromatográfiás mérések alapján állapítottam meg. A 190-360°C forráspont tartományú frakciót tekintettem gázolajterméknek, amelynek hozama 75,5 és 80% között változott az alapanyag és a hőmérséklet függvényében. Látszik, hogy maradékra utaló jelek nincsenek.



17. ábra

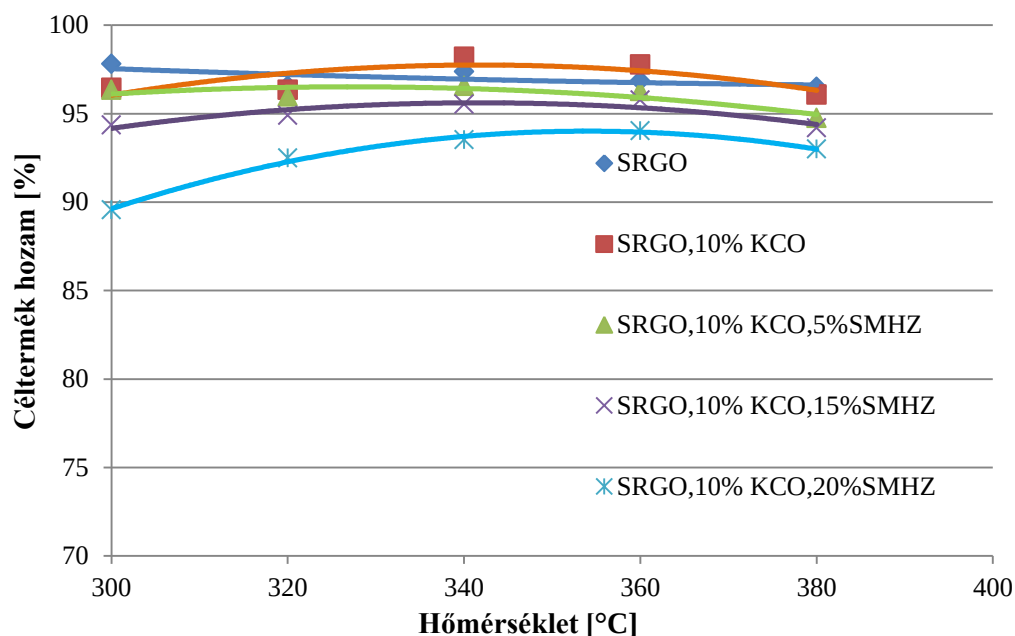
Az előállított termékek hozamadatai 40 bar nyomáson, balról jobbra növekvő hulladékzsiradék tartalom mellett



18. ábra

Az előállított termékek hozamadatai 70 bar nyomáson, balról jobbra növekvő hulladékzsiradék tartalom mellett

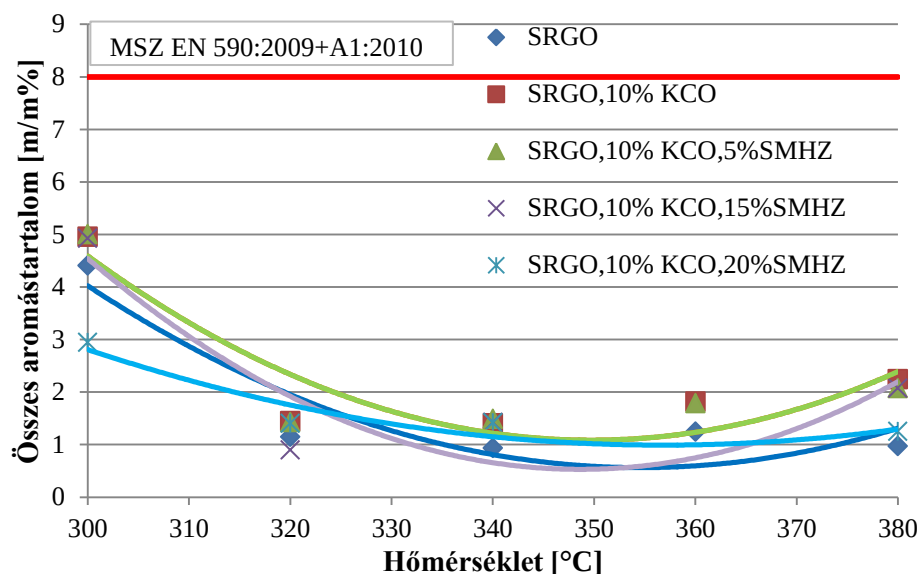
A gázolajhozam - a vizsgált hőmérséklettartományban - a hőmérséklet növelésének hatására 340°C-ig nőtt, majd fölötté csökkent minden hulladékzsír tartalom esetén. Ezt a hidrogénező és aromás gyűrűnyitó reakciók mellett egyre nagyobb mértékben lejátszódó hidrokrakk reakciók okozták. Ez a tendencia a **19. ábrán** látható.



19. ábra

Céltermékek hozamának alakulása a hőmérséklet függvényében különböző alapanyagelegyek esetén

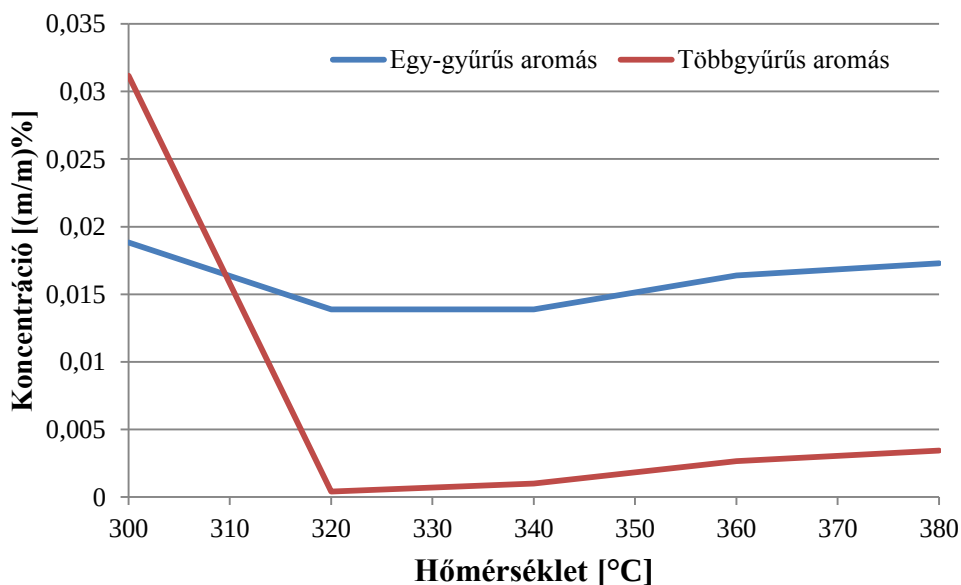
Az irodalmi részben ismertetett dízelgázolajokra vonatkozó szabvány által előírt többgyűrűs aromástartalom legfeljebb 8 m/m% lehet. Az alapanyag aromástartalmát főleg a hozzáadott KCO aránya határozza meg. A termékek aromástartalmának a hőmérséklet függvényében történő változása alapanyagonként a **20. ábrán** látható. Ez az érték valamennyi alapanyag esetén 340 °C-ig csökken. Az aromástelítés termodinamikai gátlása azonban ezen hőmérséklet felett egyre meghatározóbb, emiatt nem túl meredek növekedés tapasztalható. Észrevehető, hogy az alapanyagban az aromásokat egyáltalán nem tartalmazó hulladék zsiradék részarányának növelésével az aromástartalom kisebb lesz. Megállapítottam, hogy valamennyi alapanyag összetétel és hőmérséklet esetén a szabványban megadott felső határérték alatti aromástartalmú, tehát ilyen szempontból megfelelő termékhez jutottam.



20. ábra

A termékek összes aromástartalma a hőmérséklet függvényében alapanyagoként

A 10 % KCO és 5 % SMHZ tartalmú gázolaj alapanyagból előállított termékek példáján szemléltetem a **21. ábrán**, miként oszlik meg a termék összes aromástartalma egy- és többgyűrűs aromásokra. Jól látszik, hogy a többgyűrűs aromások 320 °C hőmérséklet felett nincsenek jelen nagy koncentrációban, míg az egy-gyűrűs aromások koncentrációja a sokkal kisebb telítődésre való hajlama miatt viszonylag nem sokat csökken a reakció számára már említett kedvező hőmérsékleten sem.

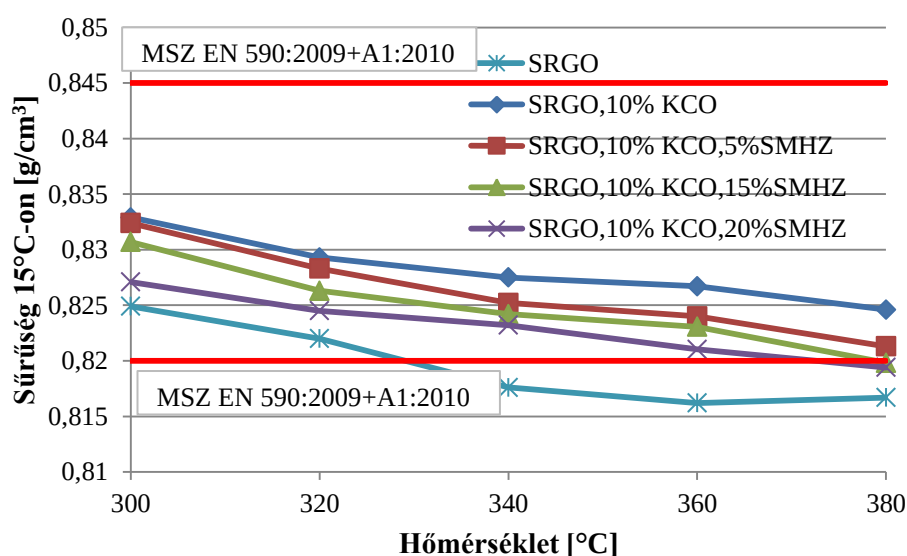


21. ábra

Az SN2 alapanyagból előállított termék aromástartalmának változása a hőmérséklet függvényében

A következőkben a keletkezett termékek sűrűségének, viszkozitásának és hidegszűrhetőségi határhőmérsékletének alapanyag összetételtől és hőmérséklettől való függését, valamint a szabványban előírt határértékek melletti megfelelését vizsgálom.

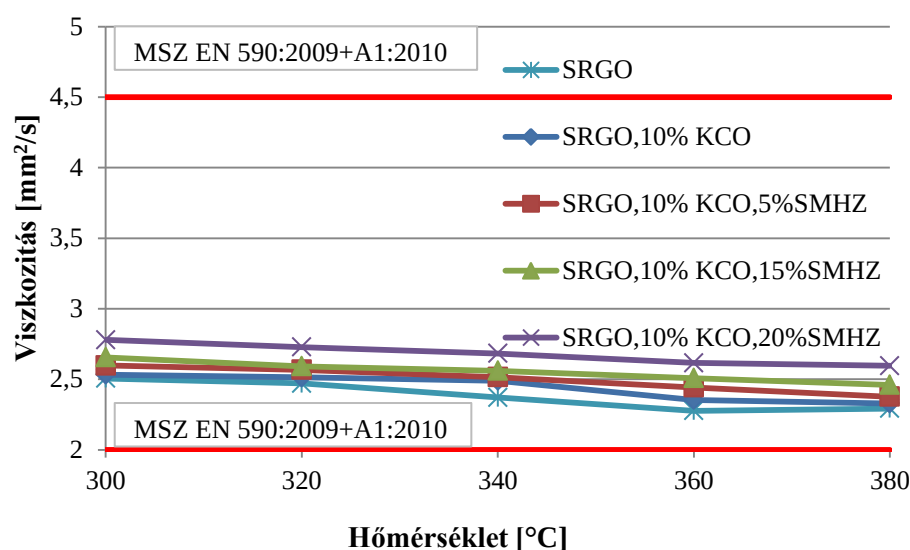
Az jól látható a **22. ábra** alapján, hogy az alapanyag összetétele milyen nagymértékben határozza meg a termék sűrűségét. A tendenciákat tekintve a KCO SRGO-hoz történő adagolása megnöveli annak sűrűségét, míg ez a hatás a további hulladék zsiradéknak az alapanyagba való bekeverésével együtt egyre ellensúlyozódik. A szabványban meghatározott határértékek közötti tartományba 360 °C hőmérsékletig valamennyi elegyből származó termék beleesik, tehát megfelelőnek minősül.



22. ábra

A termékek sűrűségének változása a hőmérséklet függvényében alapanyagokénti bontásban

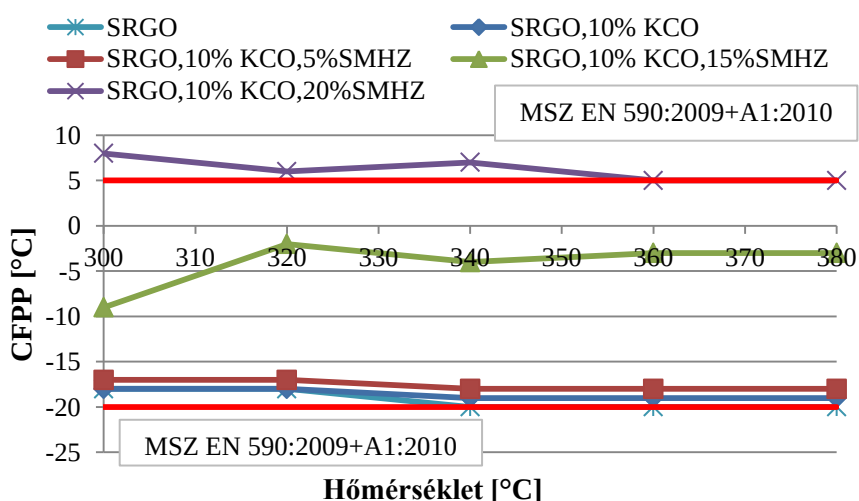
A **23. ábrán** a viszkozitás változása látható alapanyagoként a hőmérséklet függvényében. Megfigyelhető, hogy valamennyi érték megfelelő a szabványt tekintve, és sem a hőmérséklet, sem az alapanyag összetétele nem változtatja meg túl nagymértékben ezt a tulajdonságot. A tendenciákat nézve azért észrevehető, hogy a kísérletek során alkalmazott hőmérséklet emelésével a termékek viszkozitása csökkent, míg az alapanyagok KCO és triglicerid arányának növelésével nagyobb lett.



23. ábra

A termékek viszkozitásának változása a hőmérséklet függvényében alapanyagonkénti bontásban

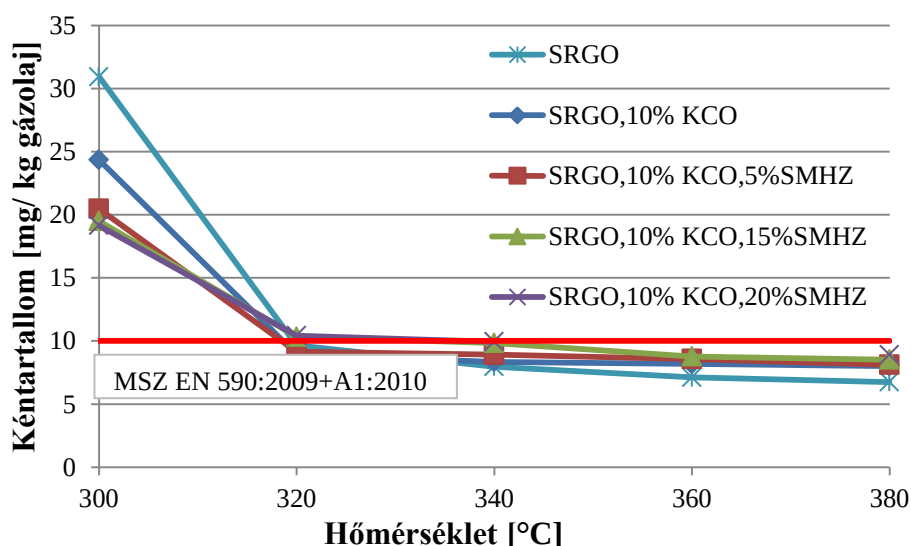
A termék hidegszűrhetőségi határhőmérsékletét nagymértékben befolyásolta az alapanyagba kevert trigliceridek aránya, aminek növelése esetén a CFPP értéke is nő. A **24. ábrán** megfigyelhető, hogy egyik termék sem felel meg a szabványban a téli dízelgázolajra előírt elvárásoknak. A 10 % KCO és 15 % SMHZ tartalmú lepárlási gázolaj alapanyagelegyből előállított termékek kivételével valamennyiből a nyári minőségi előírásoknak megfelelő terméket kaptam.



24. ábra

A termékek hidegszűrhetőségi határhőmérsékletének változása a hőmérséklet függvényében alapanyagonkénti bontásban

Egy szintén szabványban rögzített jellemző a kéntartalom, melynek változását a **25. ábrán** tüntettem fel. Jól látható, hogy a hőmérséklet emelésével a termékek kéntartalma csökkent. Azt is megfigyeltem, hogy a ként nem tartalmazó trigliceridek arányának növelése az alapanyagban 300 °C-on végzett hidrogénezés után kisebb kéntartalmú terméket kaptam. Ez a tendencia 320 °C-on és afelett már nem volt igaz, mivel ezen hőmérséklet tartományban jelentős mértékben megy végbe az oxigéneltávolítás. Ez pedig a kéntelenítéssel versengő folyamat, mivel ugyanazokon az aktív helyeken megy végbe mind a két típusú reakció. A termékek kéntartalma a 320 °C-os és e feletti hőmérséklettartományban valamennyi alapanyagelegy esetén megfelelt a szabványban előírt értékeknek (10 mg/kg gázolaj).



25. ábra

A termékek viszkozitásának változása a hőmérséklet függvényében alapanyagonkénti bontásban

Néhány termék cetánindexét is kiszámítottam az Engler desztillációs görbe 50 V/V%-os pontjához tartozó forráspont és a sűrűség alapján. A termékek ezen jellemzője 47 és 54 közötti tartományba esik, így a szabványban előírt 46-os alsó határt tekintve megállapítható a megfelelőség valamennyi alkalmazott műveleti paraméter kombináció és alapanyag összetétel esetén.

7. ÖSSZEFOGLALÁS

Dolgozatom irodalmi részében a jelenkori Európai Unió energiapolitikájának tárgykörébe tartozó motorhajtóanyagokra vonatkozó környezetvédelmi előírások és minőségi igények tekintetében bekövetkező változásokat foglaltam össze. Az unióban a motorhajtóanyagok közül is a dízelgázolajok megfelelő mennyiségben és elvárt minőségben való biztosítása a legnagyobb kihívás. Egy átlagos kőolajfinomítóban található alacsony értékű, azaz minőségjavítást igénylő gázolaj forrásponttartományú áramok jelentős mennyiségben keletkeznek. Ilyen például az FCC üzem könnyű ciklusolaja. A korszerű gázolajok biokomponens tartalmának biztosítása is fontos. Ezért olyan alapanyagelegyek katalitikus minőségjavítási lehetőségét vizsgáltam, amelyek ezeket az alapanyagösszetevőket tartalmazzák. Az LCO és hulladék állati zsiradékot különböző részarányokban tartalmazó lepárlási gázolaj (alapanyag elegyek) heterogén katalitikus átalakítását szulfidált $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátoron vizsgáltam. Tanulmányoztam a műveleti paraméterek (hőmérséklet, nyomás, folyadékterhelés, hidrogén/alapanyag arány) céltermékhozamot és –minőséget befolyásoló hatását. Találtam olyan alapanyag összetétel- (75 % lepárlási gázolaj, 10 % könnyű ciklusolaj, 15 % hulladék zsiradék) és műveleti paraméterkombinációt (hőmérséklet: 340 °C, nyomás: 70 bar, folyadékterhelés: 1 h⁻¹, hidrogén/alapanyag arány: 600 Nm³/m³ cseppfolyós alapanyag), amely mellett a céltermék hozama nagy (78,1 %), minőségi jellemzői (sűrűség: 0,8252 g/cm³, kinematikai viszkozitás: 2,560 mm²/s, CFPP: -4 °C, kéntartalom: 4,96 mg/kg termék, nitrogéntartalom: 8,7 mg/kg termék, többgyűrűs aromástartalom: 0,09 m/m%, cetánindex 51) kielégítik a dízelgázolaj szabványban lévő előírásokat, kivéve téli CFPP értéket. Ezt katalitikus izomerizálással, adalékolással vagy megfelelő bekeverési aránnyal ki lehet elégíteni. Az eredmények figyelembevételével további feladat a jövőben az alapanyagelegyek alkotói közül a hulladékzsiradék előzetes tisztítási lehetőségeinek részletesebb tanulmányozása és a további méretnövelt technológiai eljárás vizsgálata. Amennyiben a megfelelő eljárás ipari méretekben is megvalósítható, akkor környezetbarát és gazdaságilag kedvező választ jelenthet a környezetvédelmi előírások és a dízelgázolaj iránti mennyiségi igény növekedése miatt jelentkező kihívásokra.

IRODALOMJEGYZÉK

1. <http://www.eia.gov/forecasts/ieo/> International Energy Outlook 2013 (IEO2013)
Letöltés: 2013.09.28.
2. http://www.exxonmobil.com/Corporate/Files/news_pub_eo2013.pdf The Outlook for Energy: A View to 2040 Letöltés: 2013.08.12.
3. BP Statistical Review of World Energy, June **2013**.
4. http://ec.europa.eu/clima/policies/transport/vehicles/index_en.htm Letöltés: 2013.09.28.
5. „Az Európai Parlament és a Tanács 2009/28/EK Irányelve” – Az Európai Unió Hivatalos Lapja, **2009**, 31(13), 16-62.
6. Prof. P. Capros, Dr. L. Mantzos, V. Papandreou, N. Tasios.: „European energy and transport trends to 2030”, 8 April **2008**
7. Heart Energy: „Flash report”, European Parliament Adopts Proposal on Amendments to FQD, RED to Address ILUC, Sept. 27, **2013**.
8. Biodiesel and renewable diesel: A comparison. Knothe, G. 36 (2010), Peoria, USA : Elsevier, **2009**., Progress in Energy and Combustion Science. kötet. 364-373.
9. Krár, M., Hancsók, J., Kasza, T., Tóth, Cs.: „Növényolaj-tartalmú gázolajok heterogénkatalitikus átalakításának vizsgálata”, Műszaki Kémiai Napok'08, Veszprém, **2008**. április 22-24., Kiadvány (ISBN 978-963-9696-36-5), 37-42.
10. Hancsók, J., Krár, M.: „Diesel-motorok újgenerációs bio-motorhajtóanyagai”, Műszaki Kémiai Napok'08, Veszprém, **2008**. április 22-24., Kiadvány (ISBN 978-963-9696-36-5), 7-12.
11. Hancsók, J., Krár, M.: „Újgenerációs bio-motorhajtóanyagok I.”, MOL Szakmai Tudományos Közlemények, **2006**, (1), 36-53.
12. Hancsók, J., Krár, M., Holló, A., Thernes, A.: „Újgenerációs bio-motorhajtóanyagok I.”, Magyar Kémikusok Lapja, **2006**, 61(8), 260-264.
13. Biodiesel and renewable diesel: A comparison. Knothe, G. 36 (2010), Peoria, USA : Elsevier, 2009., Progress in Energy and Combustion Science. kötet. 364-373.
14. Jayasinghe, P., Hawboldt, K.: „A review of bio-oils from waste biomass: Focus on fish processing waste”, Renewable and Sustainable Energy Reviews 16 (**2012**) 798-821.
15. Hancsók, J., Kasza, T., Kovács, S., Solymosi, P., Holló, A.: „Production of bioparaffins by the catalytic hydrogenation of natural triglycerides”, Journal of Cleaner Production 34 (**2012**) 76-81.
16. Ulf Nylén, Lorenzo Sassu, Stefano Melis, Sven Järås, Magali Boutonnet.: „Catalytic ring opening of naphthenic structures: Part I. From laboratory catalyst screening via pilot unit testing to industrial application for upgrading LCO into a high-quality diesel-blending component”, Original Research Article Applied Catalysis A: General, Volume 299, 17 January **2006**, Pages 1-13
17. N., Azizi; S. Ahmed; K. Alhooshani; T. Kim; Y. Lee; J. Park; J. Miyawaki; S. Yoon; I. Mochida.: „Hydrotreating of light cycle oil over NiMo and CoMo catalysts with different supports” (2012)
18. Huber, G. W., O'Connor, P., Corma, A.: „Processing biomass in conventional oil refineries: Production of high quality diesel by hydrotreating vegetable oils in heavy vacuum oil mixtures”, Applied Catalysis A: General 329 (**2007**), 120-129.

19. Melis, S., Mayo, S., Leliveld, B.: „Vegetable oil co-processing in diesel hydrotreaters”, *Biofuels Technology*, Issue 1, **2009**.
20. Bezergianni, S.; Dimitriadis, A.: „Comparison between different types of renewable diesel”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 21, **2013**, 110-116.
21. Mikulec, J.; Cvengros, J.; Joríková, L.; Banic, M.; Kleinová, A.: „Second generation diesel fuel from renewable sources”, *Journal of Cleaner Production*, 18, **2010**, 917-926.
22. Hancsók, J.; Baladincz, P.; Kasza, T.; Tóth, Cs.; Varga, Z.: „Bio gas oil production from waste lard”, *Journal of Biomedicine and Biotechnology*, **2011**, Article ID 384184.
23. Linnaila, R.: „Status of Neste Oil’s biobased NExBTL diesel production for 2007”, *SYNBIOS Conf.*, Stockholm, **2005**. május 19.
24. (S&T)2 Consultants Inc.: „The Addition of NRCan’s SuperCetane and Robys processes to GHGenius”, *Natural Resources Canada*, **2004**. március 30., 27 oldal
25. <http://www.udop.com.br/index.php?item=noticias&cod=26155#nc>, A diferença entre o H-Bio e o Biodiesel Letöltés: 2013.09.21.
26. Hancsók, J., Krár, M., Holló, A., Thernes, A.: „Újgenerációs bio-motorhajtóanyagok I.”, *Magyar Kémikusok Lapja*, **2006**, 61(8), 260-264
27. Woodgate, S., van der Veen, J.: „The role of fat processing and rendering in the European Union animal production industry”, *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.*, **2004**, 8(4), 283-294.
28. Az Európai Unió hivatalos honlapja: „Animal by-products”, **2011**. február 28. URL: http://europa.eu/legislation_summaries/food_safety/animal_nutrition/sa0025_en.htm
29. Jayasinghe, P., Hawboldt, K.: „A review of bio-oils from waste biomass: Focus on fish processing waste”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16 (**2012**) 798-821.
30. Rana, M. S.; Sámano, V.; Ancheyta, J.; Diaz, J. A. I. *Fuel* **2007**, 86, 1216-1231.
31. R. Sadeghbeigi: „Fluid Catalytic Cracking Handbook: Design, Operation and Troubleshooting of FCC Facilities. (**2000**) 0-88415-289-8
32. Valkai, I.; Wáhlne Horváth, I.; Balassa, M.; Nagy, B.; Sági, R.: "Fluid katalitikus krakk üzemi könnyű ciklusolaj feldolgozása a finomítói dízelgázolaj hozam növelése érdekében", *Magyar Kémikusok Lapja*, 68, 2013 november, 322-328. Krár, M., Kasza, T., Kovács, S., Kalló, D., Hancsók, J.: „Bio gas oils with improved low temperature properties”, *Fuel Processing Technology*, **2011**, 92(5) 886-892.
33. Tóth, Cs., Baladincz, P., Kovács, S., Hancsók, J.: „Producing clean diesel fuel by co-hydrogenation of vegetable oil with gas oil”, *Clean Technologies and Environmental Policy*, **2011**, 13(4) 581-585.
34. Hancsók, J., Kovács, S., Pölcsmann, Gy., Kasza, T.: „Investigation the effect of oxygenic compounds on the isomerization of bioparaffins over Pt/SAPO-11”, *Topics in Catalysis*, **2011**, 54, 1094-1101.
35. Tóth, Cs., Baladincz, P., Hancsók, J.: „Production of biocomponent containing gas oil with the coprocessing of vegetable oil-gas oil mixture”, *Topics in Catalysis*, **2011**, 54, 1084-1093.
36. Huber, G. W., O'Connor, P., Corma, A.: „Processing biomass in conventional oil refineries: Production of high quality diesel by hydrotreating vegetable oils in heavy vacuum oil mixtures”, *Applied Catalysis A: General* 329 (**2007**), 120-129.

37. Solymosi, P., Ludányi, A., Hancsók, J.: „Biogázolaj előállításának vizsgálata nem étkezési célú növényolajból”, Műszaki Kémiai Napok 2011, Veszprém, **2011.** április 27-29., Kiadvány (ISBN 978-615-5044-07-6), 33-39.
38. Krár, M., Kovács, S., Kalló, D., Hancsók, J.: „Fuel purpose hydrotreating of sunflower oil on CoMo/Al₂O₃ catalyst”, Bioresource Technology 101 (**2010**) 9287-9293.
39. Hancsók, J., Krár, M., Magyar, Sz., Boda, L., Holló, A., Kalló, D.: „Investigation of the production of high cetane number biogasol from pre-hydrogenated vegetable oils over Pt/HZSM-22/Al₂O₃”, Microporous and Mesoporous Materials, **2007**, 101(1-2), 148-152.
40. Hancsók, J., Krár, M., Magyar, Sz., Boda, L., Holló, A., Kalló, D.: „Investigation of the production of high quality biogasol from pre-hydrogenated vegetable oils over Pt/SAPO-11/Al₂O₃”, Studies in Surface Science and Catalysis 170 B – From Zeolites to porous MOF Materials, Elsevier Science B.V., Amsterdam, (ISBN 0 444 53186-5), **2007**, 170, 1605-1610.

MELLÉKLET

1. táblázat: Magyar dízelgázolajra vonatkozó minőségi követelmények gyűjteménye

Jellemző	Mértékegység	Követelmények	
		legalább	legfeljebb
Cetnszám		51	-
Cetánindex		46	-
Sűrűség	kg/m ³	820	845
Többgyűrűs aromás szénhidrogének	% (m/m)	-	8
Kéntartalom	mg/kg	-	10
Lobbanáspont	°C	55	-
Kokszosodási maradék	% (m/m)	-	0,3
Hamutartalom	% (m/m)	-	0,01
Víztartalom	mg/kg	-	200
Összes szennyeződés	mg/kg	-	24
Rézlemez korrózió (3h, 50 °C)	fokozat	1. osztály	
Oxidációs stabilitás	g/m ³	-	25
Kenőkéesség, a korrigált kopási bemaródás átmérője (wsd 1,4) 60 °C-on	µg	-	460
Viszkozitás, 40 °C	mm ² /s	2	4,5
Desztilláció			
250 °C-ig átdestillált	% (V/V)	-	<65
350 °C-ig átdestillált	% (V/V)	85	
95% (V/V) átdestillálásának hőmérséklete	°C	-	360
Zsír-sav-metilészter tartalom	% (V/V)	-	7
Hidegszűrhetőségi határhőmérséklet nyáron	°C	-	5
Hidegszűrhetőségi határhőmérséklet télen	°C	-	-20

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Ezúton szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek, Dr. Hancsók Jenő egyetemi tanárnak a TDK dolgozatom elkészítése során nyújtott áldozatos munkájáért, szakmai segítségéért.

Köszönettel tartozom konzulensemnek, Baladincz Péter PhD hallgatónak türelméért, segítőkészségéért és a dolgozat szakmai kérdéseinek megválaszolásában nyújtott lelkiismeretes magyarázataiért.

Végül, de nem utolsó sorban szeretném megköszönni valamennyi műszakban dolgozó hallgatótársamnak kitartását, odafigyelését és kemény munkáját, valamint családomnak és barátaimnak, hogy támogatásukkal elősegítették ennek a dolgozatnak a megírását.

2013. november 4.

.....
Szepesi Miklós