



XXXII. Országos Tudományos Diákköri Konferencia

2014



Alternatív eredetű komponenseket tartalmazó sugárhajtómű üzemanyag előállítása

Készítette: Papp Anita, Vegyészmérnök MSc, 2. évfolyam

Témavezető: Dr. Hancsók Jenő egyetemi tanár

Konzulens: Eller Zoltán tudományos segédmunkatárs

Küldő Intézmény: Pannon Egyetem, Mérnöki Kar

Tanszék: MOL Ásványolaj- és Széntechnológiai Intézeti Tanszék

Készítés éve: 2013.

Kivonat

A sugárhajtómű üzemanyagok szerepe napjainkban a nemzetközi légi személy- és áruszállítás mértékét figyelembe véve nagyon jelentős. A repülési magasságokban uralkodó rendkívüli körülmények következtében a légi közlekedésben nagyon fontos, hogy az üzemanyag megfelelő alkalmazástechnikai tulajdonságokkal rendelkezzen, a biztonságot és gazdaságosságot is figyelembe véve. A fejlesztések ösztönzésére a Nemzetközi Légiközlekedési Szövetség célként határozta meg 2050-re az 50 %-os károsanyag-kibocsátás csökkentést a légiközlekedési szektorban, 2020-ig pedig 2 millió tonna/év bioeredetű sugárhajtómű üzemanyag felhasználását az Európai Unióban.

Az alternatív eredetű sugárhajtómű üzemanyagokra vonatkozó, a közeljövőben érvénybe lépő előírások miatt tudományos diákköri munkám célja kókuszolajból bioeredetű sugárhajtómű üzemanyag előállításának lehetőségeinek vizsgálata volt heterogén katalitikus úton $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ hidrogénező katalizátoron. Ezen területen eddig viszonylag kevés kutatási eredmény áll rendelkezésre a lehetséges alternatív hajtóanyagokról. Összehasonlításként vizsgáltam a kőolaj-eredetű lepárlási petróleum alapú sugárhajtómű üzemanyagok minőségjavítását is.

A kísérletsorozatot 260-360 °C hőmérséklettartományban, 50 bar nyomáson, 1,0-3,0 l/h folyadékterhelés és 600 Nm^3/m^3 hidrogén/alapanyag térfogat arány mellett végeztük folyamatos üzemmódban a Tanszéken lévő ikerreaktor-rendszerben. Az alapanyagok és cseppfolyós termékek minőségi jellemzőit szabványos módszerekkel, az összetételét pedig gázkromatográfiás módszerrel vizsgáltam.

A kísérletek eredményei alapján megállapítottam, hogy a céltermék petróleumfrakció hozama kókuszolaj alapanyagból kiindulva 48% volt, a teljes szerves termékhozam megközelítette a 70%-ot. A nagymértékű hidrogénezésnek köszönhetően a termékek savszáma jelentős mértékben csökkent a magasabb hőmérsékleten végzett kísérletek során, és elérte a szabványban rögzített 0,015 mgKOH/g értéket. Kókuszolaj alapanyag esetén 340°C-on és 1,0 l/h folyadékterhelés mellett a kéntartalom 10 mg/kg, a kristályosodáspont pedig -10 °C volt.

Megállapítottam, hogy a kókuszolaj nagy konverzióval alakítható át a megfelelő paraffinokká az alkalmazott katalitikus rendszerben, de a termék a magas kristályosodáspontja miatt csak további izomerizáció után válik alkalmassá sugárhajtómű üzemanyag komponensnek. Ugyanez a katalitikus rendszer megfelelő petróleum párlatok minőségjavítására: a termék kis kén (4 mg/kg) - és aromástartalomú (7,6%).

Tartalom

1. Bevezetés	1
2. Szabványok, előírások	4
3. Alternatív sugárhajtómű üzemanyagok	13
3.1. Alternatív komponenseket tartalmazó sugárhajtómű üzemanyagok tulajdonságai	13
3.2. Alternatív sugárhajtómű üzemanyag komponensek	14
4. Kísérleti tevékenység.....	21
4.1. Célkitűzés.....	21
4.2. Kísérleti program	21
4.3. Laboratóriumi berendezés.....	23
4.4. Felhasznált alapanyagok tulajdonságai	24
4.5. Analitikai módszerek	27
4.6. Termékelegyek feldolgozása	28
5. Kísérleti eredmények	29
5.1. Hozamok.....	29
5.2. Desztillációs görbék.....	32
5.3. Kéntartalom.....	33
5.4. Savszám	35
5.5. Kristályosodási pont.....	36
5.6. Aromástartalom.....	37
6. Összefoglalás	39
Irodalomjegyzék	40

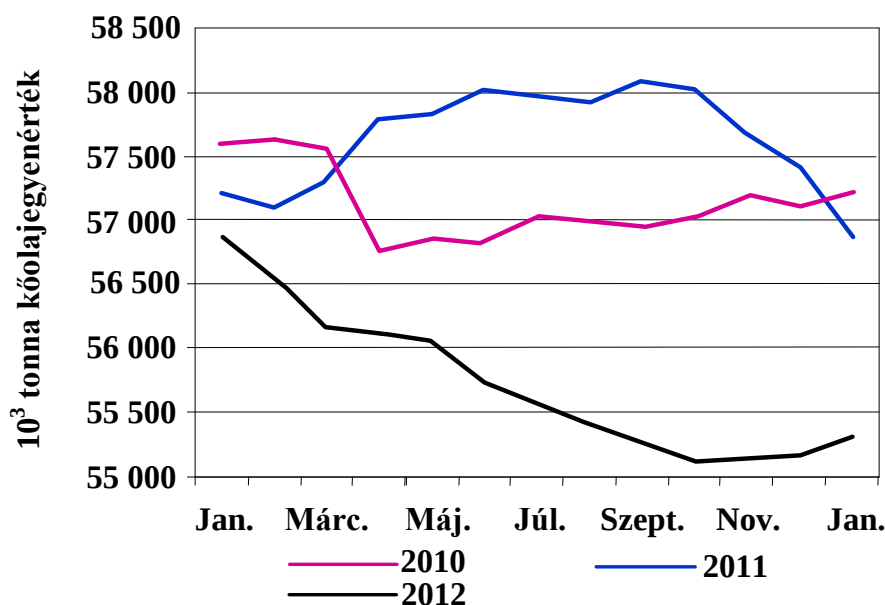
Ábra és táblázatjegyzék

1. Ábra Európa sugárhajtómű üzemanyag igénye, 2010-2012 [1]	1
2. Ábra Az Európai Unió kőolajfüggése, % (2009)[2]	2
3. Ábra Átlagos éves világ kőolaj ár, dollár/hordó [3]	2
1. Táblázat USA hadászati célú sugárhajtómű üzemanyagai [7]	5
4. Ábra A petróleum- és „wide-cut”-típusú üzemanyagok jellemző desztillációs görbéje [8]	6
2. Táblázat Gázturbinás légi járművek üzemanyagai [9]	7
3. Táblázat Országok nemzeti sugárhajtómű szabványainak összevetése [10]	8
5. Ábra Sűrűségtartományok a nemzeti szabványokban	9
4. Táblázat Petróleum forrásponttartományba eső néhány aromás vegyület jellemző szerkezete	10
5. Táblázat Paraffin, naftén és aromás jellegű, petróleum forrásponttartományba eső szénhidrogének jellemző tulajdonságai	11
6. Ábra Nem kormozó lángmagasság az aromástartalom függvényében nagy számú sugárhajtómű üzemanyag vizsgálata alapján [11]	11
7. Ábra Jellemző nagy britanniai sugárhajtómű üzemanyag GC elemzésének eredménye [12]	12
8. Ábra „Wide-cut” forráspont-tartományba eső normál és izoparaffinok olvadáspontja	12
9. Ábra Sugárhajtómű üzemanyagok előállítási lehetőségei [14]	14
6. Táblázat: Bio-motorhajtóanyagok osztályozása felismerésük és alkalmazásba vételük időrendje szerint [16]	15
10. Ábra Alkoholból származtatott sugárhajtómű üzemanyag előállításának sémája [4]	16
11. Ábra Fischer-Tropsch szintézis termékének általános összetétele [15]	17
7. Táblázat A kókuszolaj zsírsav összetétele, tömeg% [18,19]	19
12. Ábra BioJET előállítása	19
8. Táblázat Növényolajok jellemző zsírsavösszetétele [17]	20
9. Táblázat Műveleti paraméterek	22
10. Táblázat A 13. ábra jelölésmagyarázata	24
11. Táblázat Az alkalmazott katalizátor tulajdonságai	24
13. Ábra A kísérleti berendezés egyszerűsített folyamatábrája	25
12. Táblázat A petróleumfrakció főbb jellemzői	26
13. Táblázat A kókuszolaj tulajdonságai	27
14. Táblázat Szabványos vizsgálati módszerek	27
14. Ábra A kókuszolaj katalitikus hidrogénezés során keletkező termékelegyek szétválasztása	28
15. Ábra A termékelegyek maradék hozama (alapanyag: kókuszolaj)	30
16. Ábra Céltérmekek hozama (alapanyag: kókuszolaj)	30

17. Ábra Könnyű frakciók hozama (alapanyag: kókuszolaj)	31
18. Ábra Gázolaj hozam (alapanyag: kókuszolaj)	31
19. Ábra Desztillációs görbék kókuszolaj alapanyagú minták esetén	32
20. Ábra Desztillációs görbék lepárlási petróleum alapanyagú minták esetén	33
21. Ábra A termékek kéntartalmának változása a hőmérséklet függvényében (alapanyag: lepárlási petróleum)	34
22. Ábra A termékek kéntartalmának változása a hőmérséklet függvényében (alapanyag: kókuszolaj)	35
23. Ábra A termékek savszáma a hőmérséklet függvényében (alapanyag: kókuszolaj)	36
24. Ábra Kristályosodási pont a hőmérséklet függvényében (alapanyag: kókuszolaj)	36
25. Ábra Összes aromástartalom változása a hőmérséklet és folyadékterhelés függvényében (alapanyag: lepárlási petróleum)	37
26. Ábra Aromástelítés mértékének változása a hőmérséklet és folyadékterhelés függvényében (alapanyag: lepárlási petróleum)	38

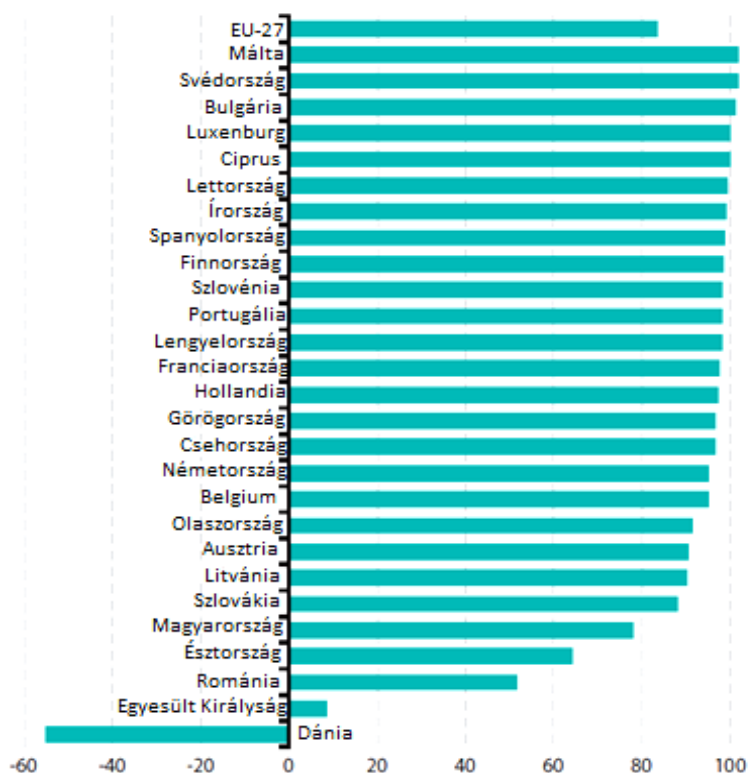
1. Bevezetés

A motorhajtóanyagok, elsősorban a dízelgázolaj és sugárhajtómű üzemanyagok iránti kereslet a gazdasági válságot követően ismét növekedésnek indult (1. ábra)[1]. Ezen igényeknek, valamint a növekvő minőségi elvárások kielégítése céljából folyamatos fejlesztésekre van szükség az üzemanyag-szektorban.



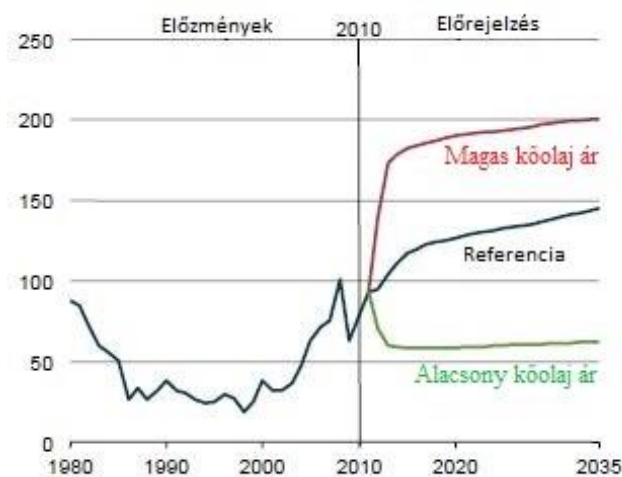
1. Ábra Európa sugárhajtómű üzemanyag igénye, 2010-2012 [1]

Az Európai Unió szinte minden tagállamára jellemző, hogy energiaigényeit importtal elégíti ki. A motorhajtóanyagok alapanyagát jelentő kőolaj esetén az európai országok függése még aggasztóbb méreteket ölt. A felhasználás méreteihez viszonyítva Európa energiahordozókban, főleg kőolajban szegény, így több ország a szükséges mennyiség tizedét sem képes kitermelni (2. ábra). A bioeredetű sugárhajtómű üzemanyagok felhasználásának hajtóereje gazdasági szempontból a kőolajtól való függés csökkentése, környezetvédelmi szempontból pedig a szén-dioxid kibocsátás mérséklése, továbbá nemzetközi célkitűzések és direktívák határozzák meg a felhasználandó alternatív eredetű komponensek mennyiségét és minőségét.



2. Ábra Az Európai Unió kőolajfüggése, % (2009)[2]

Kőolaj alapanyagból nagyszámú terméket állítanak elő, ezek közül a motorhajtóanyagok mennyisége a legnagyobb. Belátható tehát, hogy a kőolaj magas ára és annak ingadozása nagy hatással van az országok gazdasági életére, hiszen a motorhajtóanyagok a mindennapok során igen jelentős mennyiségben felhasznált energiahordozók. Az alternatív eredetű hajtóanyagok befolyásolhatják a hajtóanyagok árát és csillapíthatják az áringadozásokat. Pesszimista becslések további olajár emelkedést jósolnak (3. ábra)[3]. Ez előtérbe helyezi azokat az eljárásokat és alapanyagokat, amelyek használata alacsony olajár mellett gazdaságtalannak számít (bioeredetű komponensek, Fischer-Tropsch szintézis).



3. Ábra Átlagos éves világ kőolaj ár, dollár/hordó [3]

A hosszútávon elérni kívánt gazdasági célok mellett a környezetvédelem is fontos szerepet játszott és játszik a nem-fosszilis eredetű energiahordozók népszerűvé válásában. Teret nyertek az olyan hajtóanyagok gyártására és alkalmazására való törekvések, amelyek megújíthatók, és előállításuk, tárolásuk és felhasználásuk során a korábbiaknál kevesebb káros anyag kerül a környezetbe, valamint a hajtóanyagok biológiailag könnyebben lebonthatók.

A Nemzetközi Légiközlekedési Szövetség (IATA) a legnagyobb támogatója az alternatív eredetű sugárhajtómű üzemanyagok gyártásának és alkalmazásának. Ösztönzésének hatására nagymértékű fejlesztések jöttek létre, és 2009-re kifejlesztettek olyan komponenseket, melyek alkalmasak sugárhajtómű üzemanyag keverőkomponensnek. Alkalmazásuk rohamosan terjed, 2009-ről 2011-re 11-ről 300-ra nőtt az alternatív komponenseket felhasználók száma [4]. A Szövetség hosszútávú célokat tűzött ki: 2005 és 2050 között az emisszió 50 %-al való csökkentése, 2020-ig évi 1,5 %-os hatékonyság növelés az üzemanyag terén valamint 2020-ra elérni a 2 millió tonna/év bioeredetű üzemanyag felhasználást a légiközlekedési szektorban [4,5].

A sugárhajtómű üzemanyagokkal szemben speciális, a szárazföldi közlekedéstől eltérő követelményeket kell állítani, így nem-kőolaj alapon való előállításuknál is más kihívásokkal kerülhetünk szembe, mint pl. gázolaj esetén. A motorbenzinekre és dízelgázolajokra vonatkozó, megújítható forrásból származó komponensek előírásai már megjelentek, míg a sugárhajtómű üzemanyagok alternatív komponenseire csak a közeljövőben lépnek érvénybe előírások. Ugyanakkor ezen területen eddig viszonylag kevés kutatási eredmény áll rendelkezésre a lehetséges alternatív hajtóanyagokról.

2. Szabványok, előírások

Mivel a légi közlekedés jellemzően országok, földrészek között történik, fontos a megfelelő minőségű sugárhajtómű üzemanyag rendelkezésre állása valamennyi repülőtéren, ugyanis a repülőgépek a legtöbb esetben csak az odaúthoz elegendő mennyiségű üzemanyagot képesek tárolni. Biztonságtechnikai és logisztikai szempontból fontos tehát a gázturbinás légi járművek üzemanyagainak egységesítése. Ez a törekvés először az Egyesült Államokból indult, napjainkra az egész világon elterjedt. A világ országai rendszerint saját nemzeti sugárhajtómű üzemanyag szabvánnyal rendelkeznek, melyeket a nemzetközi ajánlásokkal összhangban és az elvárásoknak megfelelően dolgoznak ki. Ezen nemzetközi szabályzásnak köszönhetően a sugárhajtómű üzemanyagok jellemzői világszerte közel azonosak, így a világ bármely pontján elérhető a megfelelő minőségű hajtóanyag.

Az első sugárhajtóművekhez világítási célra készített petróleumot használtak, majd rendelkezésre álló mennyisége miatt, és mivel a sugárhajtóművek a hajtóanyag tulajdonságaira kevésbé érzékenyek, továbbra is ez a frakció szolgált az üzemanyag alapját. Energiatartalma és égési tulajdonságai megfelelőek voltak. A II. világháború után az amerikai légierő „wide-cut” típusú hajtóanyagot („széles frakciót”) kezdett el használni repülési célra, mely alapvetően a benzin és a petróleum frakció forráspont tartományába eső szénhidrogének elegye. Az elérhetőség volt a fő oka annak, hogy erre a típusú hajtóanyagra esett a választás, mert a háborús időkben nagyobb mennyiségben állt rendelkezésre, mint a benzin vagy a petróleum külön-külön. A nagyobb illékonyága miatt azonban számos üzemeltetési hátrány jellemzi a petróleummal összehasonlítva:

- nagyobb párolgási veszteség a repülési magasságban
- tárolása során nagyobb a tűz kialakulásának kockázata
- légi baleset esetén a túlélés esélye jóval kisebb.

A felsorolt indokok vezettek oda, hogy az amerikai légierő is visszatért a petróleum-típusú üzemanyagok használatára felé az 1970-es években, és átalakította a „wide cut” (JP-4) hajtóanyagot használó légi járműveit petróleum-típusú (JP-8) üzemanyagot használó rendszerekké. Több országban jellemző, hogy eltérő szabványok, szigorítások vannak a hadiipar számára forgalmazott üzemanyagok esetében. Az amerikai haditengerészet például az 1950-es évek elejétől magas lobbanáspontú petróleum típusú hajtóanyagokat (JP-5) használt a repülőgépei üzemeltetésére biztonsági megfontolásokból (1. táblázat). Az ok, amiért eltérő előírások vonatkoznak a hadászati, illetve a civil felhasználású sugárhajtómű üzemanyagokra, hogy a két területen alkalmazott

repülőgépek eltérő teljesítményű és kivitelű hajtóművekkel rendelkeznek, melyek más menetviselkedési- és tárolási tulajdonságokat követelnek meg a hajtóanyagtól [6].

1. Táblázat USA hadászati célú sugárhajtómű üzemanyagai [7]

típus	bevezetés éve	típus	Reid gőznyomás (kPa)	Kristályosodáspont, °C legalább	Lobbanáspont, °C legalább	megjegyzés
JP-1	1944	petróleum		-60	43	elavult
JP-2	1945	„wide cut”	≤14	-60		elavult
JP-3	1947	„wide cut”	35 - 48	-60		elavult
JP-4	1951	„wide cut”	14 – 21	-72		USA légierő használja
JP-5	1952	petróleum		-46	60	USA haditengerészet használja
JP-6	1956	petróleum		-54		XB-70 programban, elavult
JPTS	1956	petróleum		-53	43	Nagyobb termikus stabilitás
JP-7	1960	petróleum		-43	60	Nagyobb illékonyosság, nagyobb termikus stabilitás
JP-8	1979	petróleum		-47	38	USA légierő használja
JP-8 +100	1998	petróleum		-47	38	USA légierő használja, nagyobb termikus stabilitást

Reid gőznyomás 38°C (100°F) –on mérve.

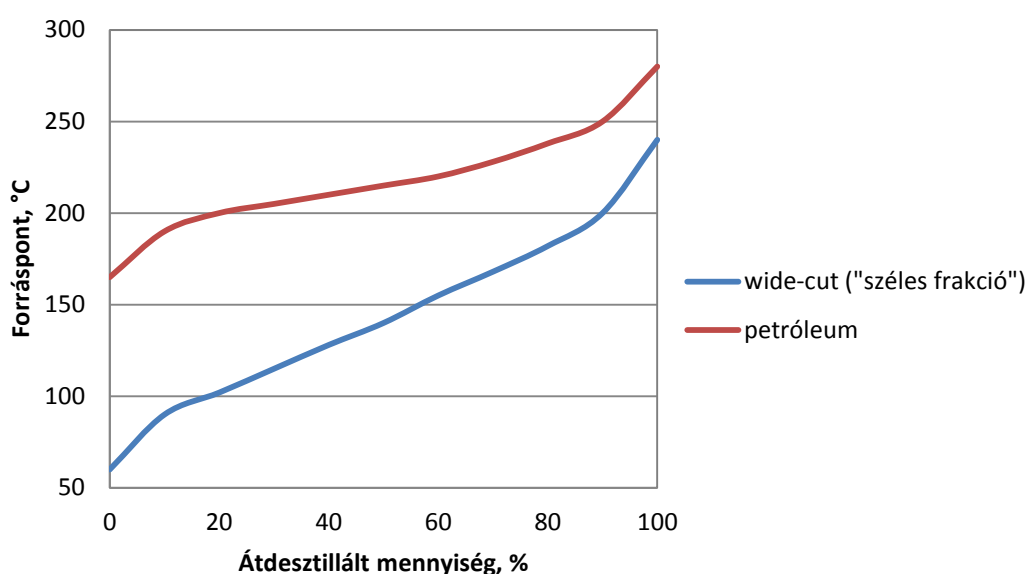
A civil személyszállítási és kereskedelmi célú szállítás kezdetét az 1950-es évekre teszik. Ekkor került kiszorításra a „wide-cut” típusú üzemanyag. Ezt manapság Jet-B néven a hideg éghajlatú területeken valamint rendkívül nagy repülési magasságokban használják (alacsonyabb kristályosodási pontja miatt), a világ többi részén a petróleum-típusú sugárhajtómű üzemanyagok használata a jellemző. Ezek közül a legismertebb és legelterjedtebb a Jet-A és Jet-A1. Hazánkban jelenleg a Jet-A-ra, Jet-A1-re és Jet-B-re vonatkozik szabvány.

A Jet-A típus leginkább az Amerikai Egyesült Államokon belül használatos, míg a világ többi részén a Jet-A1-et részesítik előnyben. A fontos különbség a két típus között, hogy a Jet-A1 alacsonyabb kristályosodásponttal rendelkezik, mint a Jet-A (Jet-A: -40°C, Jet-A1: -47°C). Ez a tulajdonság teszi alkalmasabbá a Jet-A1-et hosszabb, kontinenseket átvívelő utakhoz.

Jet-A, Jet-A1

Ezen két üzemanyag petróleum-típusú, tehát azok a szénhidrogének alkotják, melyek forráspontja a benzin forrásponttartományának végétől (~180°C) a gázolaj frakció forrásponttartományának kezdetéig, jellemzően 240-250°C-ig (legtöbb szabvány szerint: max 300°C-ig) terjed, tehát viszonylag szűk párlatokról van szó. A Jet-A1-et az egész világon, a mérsékelt és trópusi éghajlati

övezetekben egyaránt használják, világviszonylatban ez a legnagyobb mennyiségben forgalmazott típus, azonban ez az alacsonyabb kristályosodáspontú hajtóanyag drágább. Belátható, hogy a kőolajfinomítók néhány százalékkal több Jet-A-t tudnának előállítani, mint Jet-A1-t. Ennek oka, hogy a magasabb kristályosodáspontú hajtóanyagokba nagyobb arányban megengedett a magasabb forráspontú szénhidrogénáramok bekeverése, vagyis szélesebb forráspontú frakciók alkalmazhatók az előállítására. Az Egyesült Államokban a hajtóanyag árának és elérhetőségének megítélése miatt esett a Jet-A hajtóanyagra a választás. Az USA hatalmas sugárhajtómű üzemanyag felhasználását mutatja, hogy ennek a külön típusnak, a Jet-A-nak az előírásait az ott jellemző klímára és minőségi igényekre vonatkozóan határozták meg.



4. Ábra A petroléum- és „wide-cut”-típusú üzemanyagok jellemző desztillációs görbéje [8]

Jet-B

Ezt az üzemanyagtípust a hideg és nedves klímájú országokban alkalmazzák. A legnagyobb eltérés, hogy nagyobb mennyiségben tartalmaz könnyebb forráspontú komponenseket, mely lehetővé teszi az alacsonyabb hőmérsékleten való felhasználását is. Benzinekhez hasonlít a könnyebb komponens tartalom miatt: ezt támasztja alá a gőznyomás értékére vonatkozó előírás is (Reid gőznyomás: legfeljebb 21 kPa).

2. Táblázat Gázturbinás légi járművek üzemanyagai [9]

Minőségi követelmények (MSZ 10870:1995, MSZ 10870:2012)

Minőségi fokozatok	JET-A1 (2012)	JET-A (1995- 2012)	JET-B (1995- 2012)	Vizsgálati módszer
Jellemzők	Követelmények			
Külső	tiszta, átlátszó, fényes, szennyeződéstől és kiülepedett víztől mentes	tiszta, átlátszó és üledékmentes		Érzékszervi
Vizuális szín	Színtelentől halvány szalmasárgáig			Érzékszervi
Saybolt-színszám	megadandó			MSZ-09-60.0138
Savszám, legfeljebb,mgKOH/g	0,015	0,10	-	MSZ ISO 6618
Aromásanyag-tartalom FIA módszerrel legfeljebb, % (V/V)	25	22		MSZ EN 15553
Merkaptánkén-tartalom legfeljebb, % (m/m)	0,003			MSZ ISO 3012 MSZ 15973
Összes kéntartalom, legfeljebb, % (m/m)	0,30			MSZ EN ISO 8754 MSZ EN ISO 20846 MSZ EN ISO 20884
Desztillációs jellemzők: 10% (V/V) átdesztillál, legfeljebb, °C 20% (V/V) átdesztillál, legfeljebb, °C 50% (V/V) átdesztillál, legfeljebb, °C 90% (V/V) átdesztillál, legfeljebb, °C Végforrpont, legfeljebb, °C Desztillációs maradék, legfeljebb, % (V/V) Desztillációs veszteség, legfeljebb, % (V/V)				MSZ EN ISO 3405
	205		-	
	-		145	
	megadandó		190	
	megadandó		245	
	300		-	
	1,5			
	1,5			
Lobbanáspont Tag szerint, zárt téri legalább, °C	(40) 38	-		(MSZ 10879) MSZ EN ISO 3679 MSZ EN ISO 2719
Sűrűség, 15°C, kg/dm ³	0,775-0,840		0,751- 0,802	MSZ ISO 3675 MSZ EN ISO 12185
Gőznyomás Reid szerint, legfeljebb, kPa	-		21	MSZ EN 12
Kristályosodáspont, legfeljebb °C	-47	-40	-50	MSZ 2047
Kinematikai viszkozitás, -20°C-on, legfeljebb mm ² /s	8,0		-	MSZ EN ISO 3104
Fűtőérték, legalább, MJ/kg	42,8			MSZ 19954
Korróziós hatás rézlemezen, (2 óra/100 °C) legfeljebb korróziós fokozat	1			MSZ EN ISO 2160
Nem kormozó láng-magasság**, legalább, mm	25			MSZ 970
Nem kormozó láng-magasság**, legalább, mm és	18			
Naftalintartalom**, legfeljebb, % (V/V)	3,0			
Termikus stabilitás				MSZ 2046
Nyomáscsökkenés, legfeljebb, kPa	3,3			MSZ 10892
Lerakódás a fűtőcsővön, legfeljebb, fokozat	3			
Tényleges gyanta, legfeljebb, mg/100cm ³	7,0			MSZ EN ISO 6246
Elektromos vezetés, pS/m	50-600	50-450		MSZ ISO 6297
Szilárd szennyezőanyag-tartalom, legfeljebb, mg/l,	1			MSZ 10875
Mikroszeparációs index (MSEP-A) Vezetőképeség javító adalékkal, legalább Vezetőképeség javító adalék nélkül, legalább	70 85			MSZ 10876
Nem hidrogénezett részarány, % (V/V), Hidrogénezett részarány, % (V/V), Szigorú körülmények között hidrogénezett részarány ⁷⁾ , % (V/V) Szintetikus komponensek részaránya, % (V/V) ⁸⁾	megadandó			

**Az így jelölt követelményeknek csak az egyike elégtendő ki

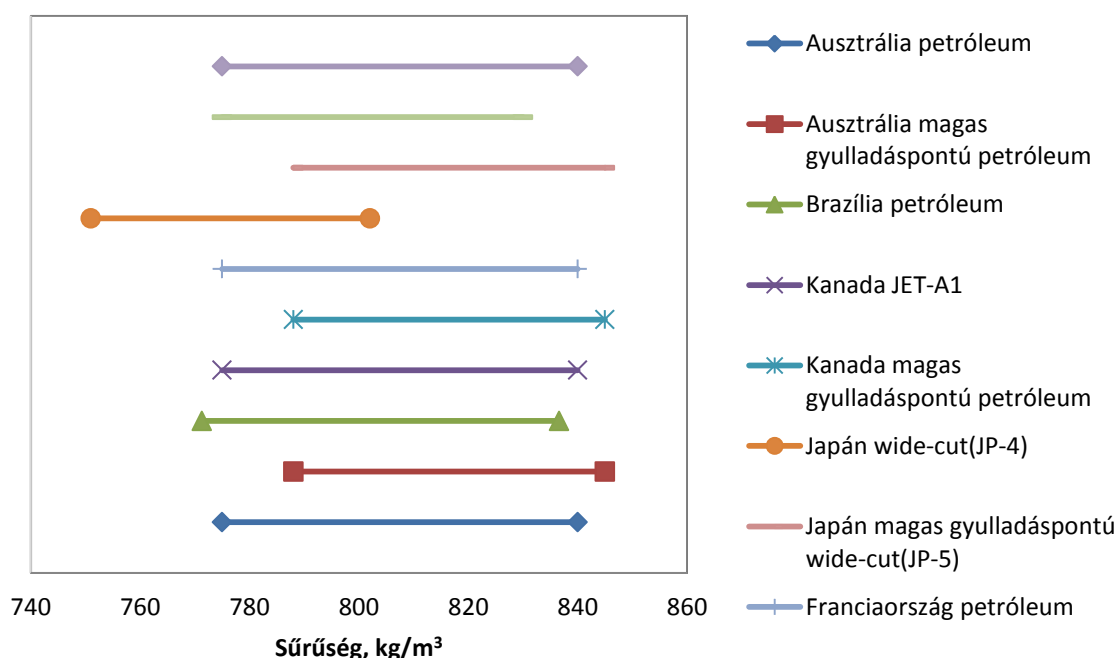
3. Táblázat Országok nemzeti sugárhajtómű szabványainak összevetése [10]

Ország/Szervezet	IATA ⁽¹⁾		Ausztrália		Brazília	Kanada		Francia.	Japán		Kína	Oroszo.	Spanyolo.	Svéd.	Nagy-Britannia			USA	
Típus	Jet-A	Jet-A1	petróleum	High flash	petróleum	JET-A1	High flash	petróleum	wide-cut	high flash wide-cut	petróleum	wide-cut petróleum	petróleum	petróleum	High flash	wide-cut	Jet-A1	petróleum	wide-cut (JET-B)
Aromástartalom, legfeljebb, V/V%	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	20	22	22	25	25	25	25	25	25
Teljes kéntartalom, %	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,4	0,4	0,2	0,2	0,3	0,1	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3
Desztilláció																			
Kezdő forráspont, °C	-	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	150	*	*	*	*	*	*	*
10%, fp legfeljebb, °C	205	205	205	205	205	205	205	205	*	205	205	165	205	205	205	*	205	205	*
50%, fp legfeljebb, °C	*	*	*	*	*	*	*	*	190	*	232	190	*	*	*	125	*	*	110-190
90%, fp legfeljebb, °C	*	*	*	*	*	*	*	*	245	*		230	*	*	*		*	*	245
Végforráspont, °C	300	300	300	300	300	300	300	300	270	300	300		300	300	300	270	300	300	
Deszt. maradék, %	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5		1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Lobbanáspont, legalább, °C	38	38	38	61,5	40/38	38	60	38	-	>61	38	28	38	38	61		38	38	-
Sűrűség, 15°C-on, kg/m ³	775-840	775-840	775-840	788-845	771,3-836,6	775-840	788-845	775-840	751-802	788-845	775-830	min 780	775-840	775-841	788-845	751-802	775-840	775-840	751-802
Kristályosodási pont, °C	-40	-47	-47	-46	-47	-47	-46	-47	-58	-46	-47	-60	-47	-50	-46	-58	-47	-40	-50
Fűtőérték, MJ/kg	42,8	42,8	42,8	42,6	42,8	42,8	42,6	42,8	42,8	42,6	42,8	43,12	42,8	42,8	42,6	42,8	42,8	42,8	42,8
Nem kormozó láng-magasság, legalább, mm	25	25	25	25	25	25	19	25	20	19	25	25	25		25	25	25	25	25
vagy Nem kormozó lángm. legalább, mm és naftalintartalom, legfeljebb, V/V%	18 3	19 3	19 3	19 3	19 3	18 3	- -	19 3	 	 	20 3	 	19 3	19 3	19 3	19 3	19 3	18 3	18 3

(1) International Air Transprotation Association; * = megadandó, fp = forráspont

A 3. táblázatban látható, hogy a különböző nemzeti szabványok közel vagy teljes mértékben megegyeznek az IATA előírásaival (3. táblázat). A sűrűségterületben mutatkozik kisebb eltérés. Megfigyelhető, hogy a magas lobbanáspontú üzemanyagok esetén magasabb, míg a „wide-cut” típusúknál alacsonyabb sűrűségterület az előírt, mint a Jet-A/Jet-A1 esetén (5. ábra)[10].

„Wide-cut” típusú sugárhajtómű üzemanyagok esetén az alacsonyabb sűrűségű benzin frakció jelenléte a magyarázat, míg a magas lobbanáspontú petróleum típusú sugárhajtómű üzemanyagok esetén pont ezeknek a hiánya, valamint jobban megengedett a nehezebb komponensek belekeverése, amíg a szabvány többi előírását az üzemanyag kielégíti. Általánosan elmondható viszont, hogy szinte mindegyik előírást kielégíti az a sugárhajtómű üzemanyag, melynek sűrűsége a 790- 820 kg/m³ tartományba esik.



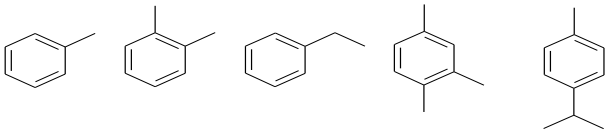
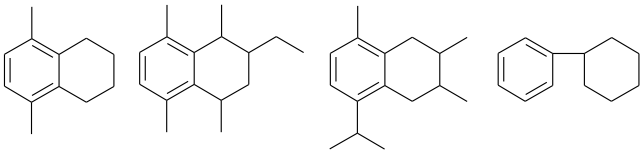
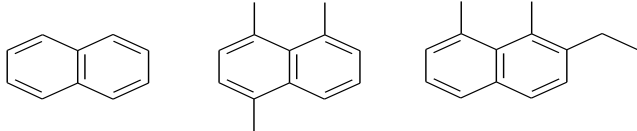
5. Ábra Sűrűségterületek a nemzeti szabványokban

Fontos minőségi jellemző az aromás- valamint a kéntartalom is. Mindkét vegyületcsalád komoly terhelést jelent a környezet számára, továbbá humánbiológiai szempontból is károsak. A jelenleg érvényben lévő szabványokban ezek koncentrációja nincs túl szigorúan korlátozva (pl. a benzin megengedett kéntartalma Magyarországon 2009. január 1-től legfeljebb 10 mg/kg, míg a Jet-A1 esetén 0,3 %, azaz 3000 mg/kg) Az említett vegyületek fokozottan káros hatásai miatt azonban a jövőben várhatóan az aromás- és kéntartalom megengedett értéke nagymértékben csökkenni fog.

Környezetvédelmi szempontból kiemelten fontos a kéntartalom nagysága. A kéntartalmú vegyületek égésekor keletkező kén-oxidok felelősek a savas eső kialakulásáért, valamint az ún. London-típusú szmog létrejöttében is jelentős szerepet játszanak. Emellett a kén-dioxid mérgező, irritáló vegyület, belélegezve a nyálkahártyát izgatja. A savas esők jelentős mértékű korróziót okoznak, a vizes élőhelyeken a savasodás hatása akár a teljes sterilizáció is lehet.

Az aromástartalom megengedett mennyisége 20-25 térfogatszázalék. Az aromás szénhidrogének erősen mérgező vegyületek, a többgyűrűs kondenzált aromás szénhidrogének között számos a karcinogén (rákkeltő) hatású vegyület.

4. Táblázat Petróleum forrásponttartományba eső néhány aromás vegyület jellemző szerkezete

Aromás vegyület típusa	Jellemző szerkezet
Egygyűrűs aromások	
- alkil-benzolok	
- benzo-cikloparaffinok	
Kétgyűrűs aromások	
- naftalinok és alkil-naftalinok	

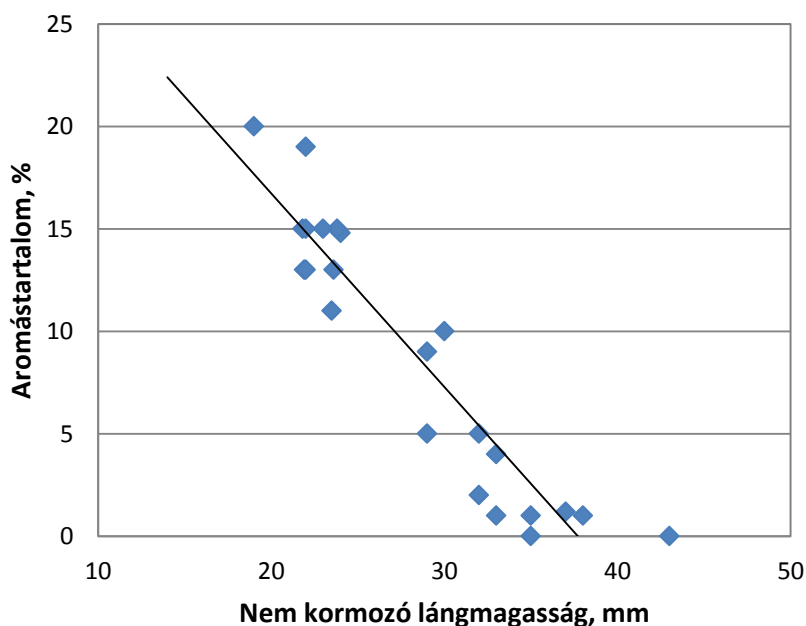
Megjegyzés: az alkil-csoportok szénatomszáma akkora, hogy a vegyület forráspontja a petróleum forráspont-tartományába (kb. 180-250°C) esik.

A jelentős (20 - 30 %) aromástartalmú petróleumfrakciók felhasználása mégis elterjedt, mert ezek a szénhidrogének magas fűtőértékkel és emellett alacsony kristályosodásponttal rendelkeznek. Ezt a kombinációt sokáig nem voltak képesek más vegyületcsoportokkal elérni, azonban a ciklo- és izoparaffinok képesek lehetnek kiszorítani az aromás vegyületeket a sugárhajtómű üzemanyagokból (5. táblázat)

5. Táblázat Paraffin, naftén és aromás jellegű, petróleum forrásponthatálya és szénhidrogének jellemző tulajdonságai

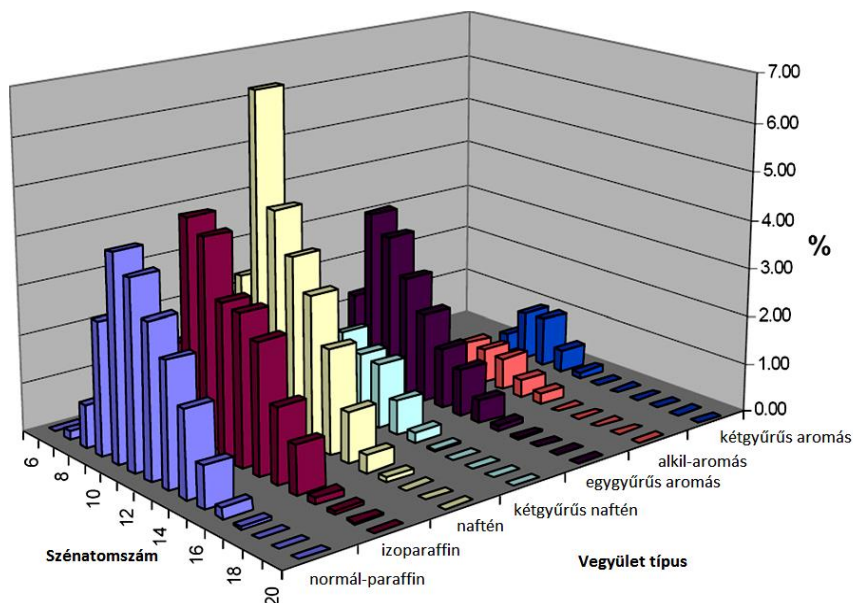
Szénatomszám	Vegyület neve	Forrás- pont, °C	Fűtőérték		Kristályosodáspont, °C
			MJ/dm ³	MJ/kg	
C ₁₂	n-hexil-benzol	258	32,8	39,5	-42
	n-hexil-ciklohexán	254	36,5	45,0	-52
	n-dodekán	264	33,2	44,1	-10
	4-metil-undekán	205	33,2	44,1	-68
C ₁₃	n-heptil-benzol	262	33,4	39,7	-40
	n-heptil-ciklohexán	260	36,6	44,9	-47
	n-tridekán	268	33,6	44,1	-6
	3-metil-dodekán	213	33,5	44,1	-60
C ₁₄	n-oktil-benzol	284	33,9	39,8	-39
	n-oktil-ciklohexán	280	35,5	43,5	-20
	n-tetradekán	279	33,8	44,1	6
	5-metil-tetradekán	222	33,8	44,1	-51
C ₁₅	7-metil-tetradekán	238	33,7	44,0	-48
C ₁₆	5-metil-pentadekán	273	33,7	44,1	-31
	n-hexadekán	287	33,99	44,0	18
	n-decil-benzol	298	36,12	42,2	-14

Az aromástartalom csökkenésével kevesebb aromás-származék valamint aromás vegyülettel szennyezett szálló por (korom) kerülne a levegőbe. A nagyobb hidrogéntartalmú vegyületeknek az égése tisztább, kisebb arányú a CO₂ képződés. Alkalmazástechnikailag fontos, hogy az aromás vegyületek mennyiségének csökkenésével arányosan nő a nem kormozó lángmagasság (6. ábra) [11]. A nem kormozó lángmagasság mértéke arról tájékoztat, hogy mekkora a sugárhajtómű üzemanyag szerkezeti-anyag koptató hatása az égés során. A képződő korom szemcsék ugyanis jelentős mértékű kopást okoznak a hajtóműben.



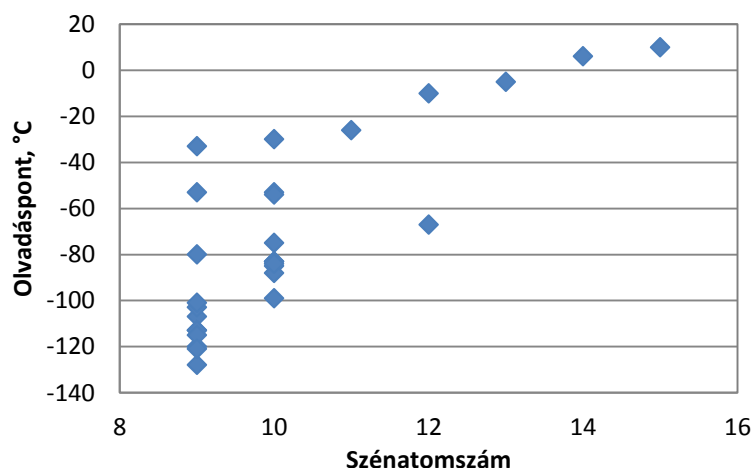
6. Ábra Nem kormozó lángmagasság az aromástartalom függvényében nagy számú sugárhajtómű üzemanyag vizsgálata alapján [11]

A 7. ábra egy általános összetételű sugárhajtómű üzemanyag gázkromatográfiás elemzésének eredményét mutatja [12]. Jól látható, hogy az üzemanyag nagyobbik hányadát telített vegyületek (normál- és izoparaffinok, naftének) alkotják. Ezek mennyisége közvetlenül nem korlátozott és égésük is sokkal tisztább, mint az aromás vegyületeké.



7. Ábra Jellemző nagy britanniai sugárhajtómű üzemanyag GC elemzésének eredménye [12]

Sokáig problémát okozott, hogy a megfelelő szénatomszámú egyenesláncú paraffinokat nem tudták nagy hatékonysággal olyan izoparaffinokká átalakítani, amelyek kielégítik a minőségi követelményeket (főleg a kristályosodáspont okozott nehézséget). A normál paraffinok magas kristályosodásponttal rendelkeznek, ezért még viszonylag kis szénatomszám mellett is csak korlátozottan bekeverhetők ahhoz, hogy az előírt és biztonságtechnikai okokból fontos kristályosodáspont elérhető legyen. Legalkalmasabbak a metil elágazásokat tartalmazó izoparaffinok, továbbá fontos az elágazás(ok) elhelyezkedése is, ugyanis az izomerek fizikai tulajdonságai között jelentős eltérések vannak (8. ábra).



8. Ábra „Wide-cut” forráspon-tartományba eső normál és izoparaffinok olvadáspontja

3. Alternatív sugárhajtómű üzemanyagok

3.1. Alternatív komponenseket tartalmazó sugárhajtómű üzemanyagok tulajdonságai

A sugárhajtómű üzemanyagokkal szemben támasztott főbb követelmények a következők [12]:

- nagy energiatartalom, magas energiasűrűség, ezen értéket a szabványban fűtőérték szabályozza
- jó porlaszthatóság
- gyors párolgás
- jó égési tulajdonságok
- kis robbanási kockázat
- szennyeződésektől /szennyező anyagoktól mentesség
- kis viszkozitás, de jó kenőképesség (jó tárolhatóság és szivattyúzhatóság repülési magasságban, alacsony kristályosodási pont)
- jó termikus és kémiai stabilitás
- széles körű rendelkezésre állás és elfogadható ár
- az égés során keletkező termékek környezetvédelmi szempontból elfogadhatósága
- jó tárolási stabilitás és kezelhetőség.

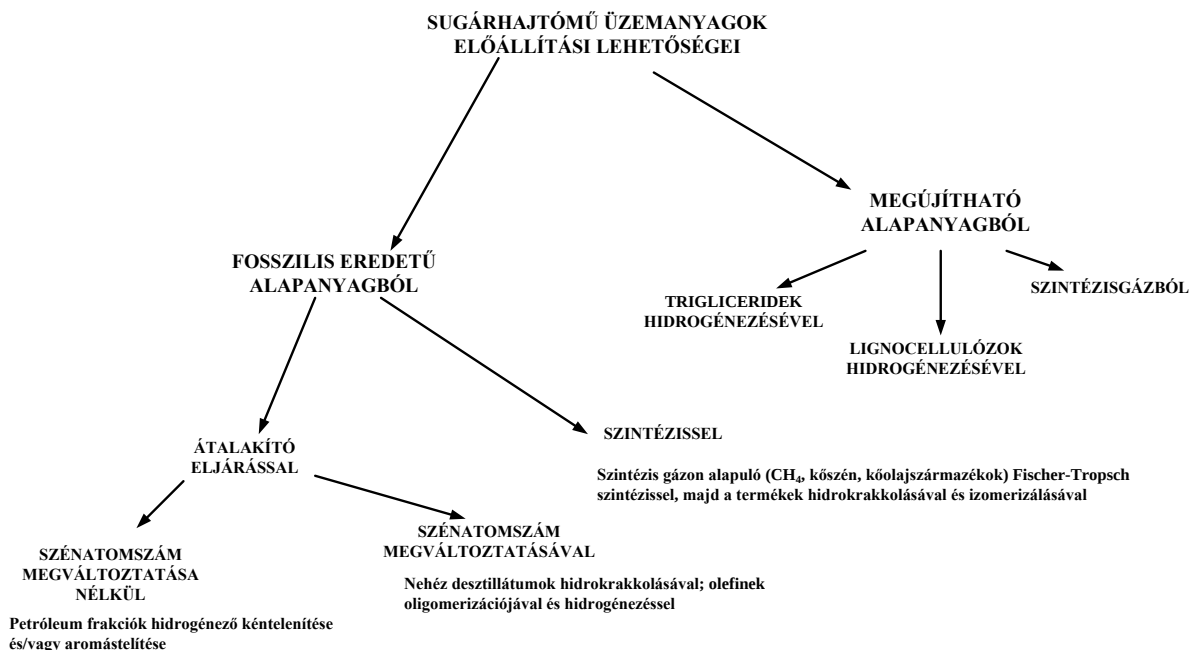
Az alternatív eredetű komponenseket tartalmazó sugárhajtómű üzemanyagoknak szintén ki kell elégíteniük az előzőekben felsorolt követelményeket, valamint további alkalmazástechnikai és társadalmi elvárásoknak is meg kell felelniük. Fontos, hogy alkalmazhatóak legyenek a meglévő légi járművekben vagy csak azok kis mértékű átalakítása legyen szükséges ahhoz, hogy az alternatív komponenseket tartalmazó üzemanyaggal a korábbi, hagyományos eredetű üzemanyaggal tapasztalhoz hasonló vagy jobb működés legyen elérhető. Legyen tehát alkalmas energiaátadásra és ne károsítsa a hajtómű és üzemanyag-ellátó rendszer elemeit jobban, mint a fosszilis eredetű üzemanyag. Elvárás továbbá, hogy ne emelkedjenek az üzemelési költségek az alternatív komponenseket tartalmazó sugárhajtómű üzemanyag alkalmazása esetén, azaz ne növekedjen a fogyasztás, a karbantartásigény, továbbá az üzemanyag összeférhető legyen a meglévő szerkezeti anyagokkal mind a tárolás, mind a felhasználás tekintetében.

Az alternatív komponensek elterjedését mindenképpen segíti, ha az ezeket tartalmazó sugárhajtómű-üzemanyag a meglévő infrastruktúra keretein belül alkalmazható, és nem igényel költséges beruházásokat az elosztóhálózatban.

Az egyre erősödő és meghatározóvá váló környezettudatos gondolkodás megköveteli, hogy az új fejlesztésű üzemanyagok könnyebben ártalmatlaníthatók, azaz könnyen biolebonthatók legyenek és kevésbé mérgező vegyületeket tartalmazzanak, így a környezetbe kerülésük esetén kisebb mértékű károkat okoznak. Az új kutatási irány tehát szem előtt tartja a termék környezetvédelmi és humánbiológiai megfelelőségét is [13].

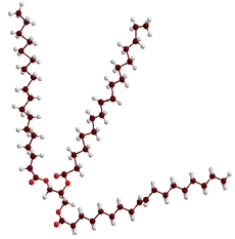
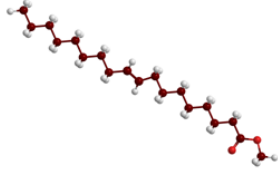
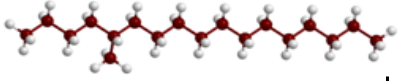
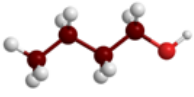
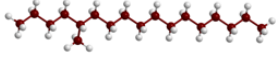
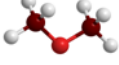
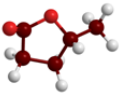
3.2. Alternatív sugárhajtómű üzemanyag komponensek

Az alternatív sugárhajtómű üzemanyag- komponensek terén a kutatók hasonló utat jártak be, mint a gázolajok esetén [14]. Ez magyarázható azzal, hogy sok tulajdonságukban a két szénhidrogén frakció közel megegyezik, és a két frakció határa élesen nem elkülöníthető, ugyanúgy, mint a benzin és petróleum frakció esetében is. Tehát kijelenthetjük, hogy a petróleum frakció egyes tulajdonságaiban inkább a benzinre, más tulajdonságaiban inkább a gázolajra hasonlít. Nem meglepő tehát, hogy az irodalomban olyan vegyületcsoportokkal találkozhatunk, amiket vagy benzin vagy gázolaj komponensként fejlesztettek ki, majd vizsgálták alkalmazhatóságukat a sugárhajtómű- üzemanyagokban.

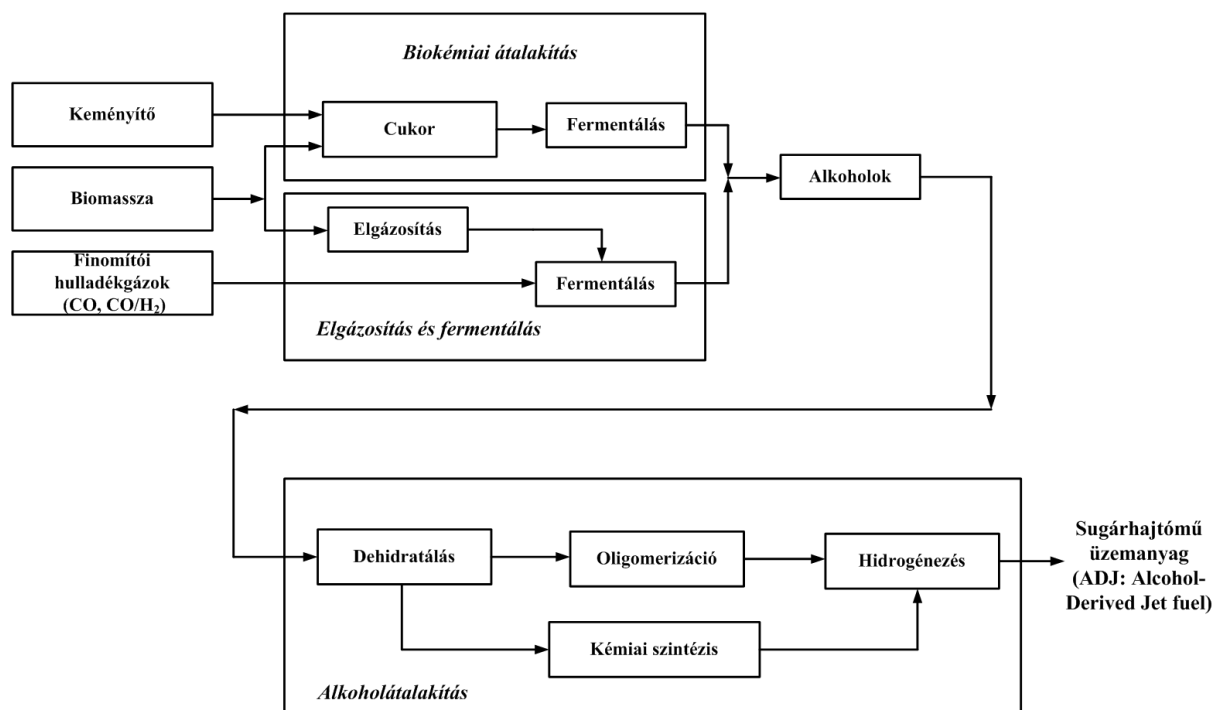


9. Ábra Sugárhajtómű üzemanyagok előállítási lehetőségei [14]

6. Táblázat: Bio-motorhajtóanyagok osztályozása felismerésük és alkalmazásba vételük időrendje szerint [16]

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

Az első generációs (6. táblázat) [20-22] bioeredetű alkoholok nem alkalmasak sugárhajtómű-üzemanyag komponensnek vízfelvevő képességük és alacsony energiatartalmuk miatt. Meglehetősen új elgondolás azonban, hogy a bioalkoholokat nem közvetlenül keverik az üzemanyagokba, hanem dehidratálást követő oligomerizációval a frakciónak megfelelő szénatomszámú komponenssé alakítják át, majd eltávolítva az oxigéntartalmat telített szénhidrogéneket nyernek (10. ábra) [4]. Az alkoholokat fermentációval állítják, elő és katalitikus úton alakítják tovább.

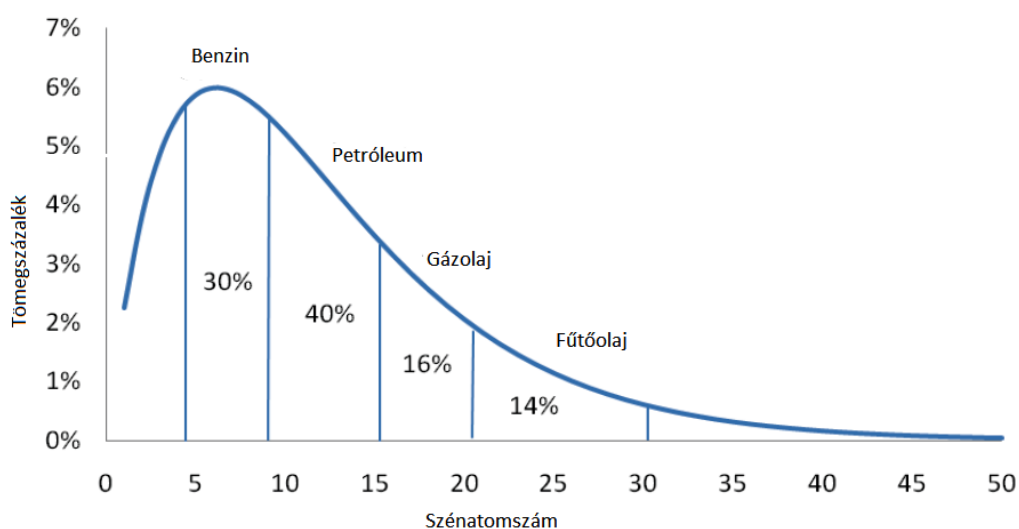


10. Ábra Alkoholból származtatott sugárhajtómű üzemanyag előállításának sémája [4]

Szintén első generációs biokomponensnek számítanak a **zsírsav-metilészterek** (másképpen biodízelek), melyeket természetes trigliceridek metanollal való katalitikus átészterezésével nyernek. Az átészterezés viszonylag olcsó módja annak, hogy a nagy molekulatömegű triglicerideket kisebb egységekké bontsuk. A megfelelő triglicerid kiválasztásával érhető el a kívánt forrásponthoz tartozó termékek előállítása. Gázolajok esetén Európában főleg repce-, napraforgó- vagy használt sütőolajból állítják elő a zsírsav-metil-észtereket. Ezek a vegyületek azonban nem alkalmasak sugárhajtómű üzemanyagokba való bekeverésre, mert átlagos szénatomszámuk 16-18.

Már a harmadik generációs bio-motorhajtóanyagok közé tartoznak a szintézisgázból előállított **szintetikus szénhidrogének** (6. táblázat). A Fischer-Tropsch eljárás lényege, hogy szén-monoxidból és hidrogénből főleg egyenes láncú telített szénhidrogéneket állít elő, melyeket

szükség szerint további átalakításoknak vetnek alá (pl. izomerizálás). Első lépésként szintézisgázt állítanak elő. Az eljárás alapanyaga lehet kőszén, földgáz, hulladékok vagy akár biomassa is. A szintézis során a műveleti paraméterekkel (hőmérséklet, nyomás, szintézisgáz-összetétel) befolyásolható a termékelegy szénatomszáma, így a technológia rugalmas, egyben alkalmas sugárhajtómű-üzemanyag komponens gyártására is (11. ábra) [15]. Az eljárás nagy hátránya azonban az, hogy meglehetősen költséges, de a termékei kimagasló minőségűek. Ezeket több kőolajipari cég alkalmazza prémium minőségű üzemanyagok előállítására.



11. Ábra Fischer-Tropsch szintézis termékének általános összetétele [15]

A zsírsav-metil-észterek hátrányait kűszöböli ki az az eljárás, ami átészterezés helyett a trigliceridek katalitikus hidrogénező átalakításával (speciális hidrokrakkolással) állítja elő a terméket. Egyes források az így nyert elegyet hidrogénezett (növény) olajnak hívják, gázolaj forráspontú komponensek esetén biogázolajnak nevezzük [21,22]. Ezt a nevezéktant követve a továbbiakban a petróleum forráspont tartományú normál- és izoparaffinok elegyét, amit trigliceridek egy vagy többlépéses heterogén katalitikus átalakításával nyerünk **bioJET**-nek nevezzük (6. táblázat).

A termékelegy összetételét és jellemző szénatomszám tartományát az alapanyag megfelelő kiválasztásával lehet befolyásolni. A petróleum frakció általánosan a C11-C14 tartományt foglalja magában. A legtöbb növényolaj ennél hosszabb, 16-18 szénatomot tartalmazó zsírsavakból felépülő trigliceridekből áll (8. táblázat) [17]. A kókuszolaj viszont jellemzően 12-14 szénatomszámú telített zsírsavakat tartalmaz (a láncok telítettségére az alacsony jódszám utal) (7. táblázat) [18, 19].

A 7. táblázat adatai alapján is jól látható, hogy a kókuszolaj alkalmas alapanyag a bioJET előállítására. Bár a különböző forrásokból származó alapanyagok esetén az összetétel adatok kisebb eltérést mutatnak, abban megegyeznek, hogy legnagyobb arányban laurinsavat (C12:0) és mirisztinsavat (C14:0) tartalmazó trigliceridekből állnak. Ezek mindegyike telített zsírsav.

A trigliceridekből katalitikus hidrogénezéssel történő bioJET előállítás reakcióinak bemutatására a három laurinsavból és egy glicerín molekulából felépülő glicerín-trilaurát vegyületet, mint modellmolekulát használok (12. ábra). A katalitikus hidrogénezés során a következő reakciók játszódnak le egyidejűleg, illetve egymás után [20, 21]:

Kettőskötések telítése, hidrogénezése: a kókuszolaj jódszáma viszonylag alacsony, ami azt jelenti, hogy igen kevés benne a telítetlen zsírsavat tartalmazó triglicerid (legfeljebb 10 %). Ez a kókuszolaj fizikai megjelenésében is megmutatkozik: a kókuszolaj szobahőmérsékleten szilárd anyag, így folyékony állapotban való feldolgozásához a tároló és anyagtovábbító berendezéseket fűteni kell. A telítetlen kettőskötések kis részaránya viszont azt is jelenti, hogy hidrogénezéskor kevesebb hidrogén gáz fogy, azaz gazdaságosabb az átalakítása pl. a repceolaj átalakításához viszonyítva [20,21].

Heteroatom-eltávolítás: a trigliceridek katalitikus hidrogénező átalakítása során mellékreakcióként lejátszódnak mindazok a reakciók, amelyek a heteroatom eltávolító eljárásokat jellemzik. A kéntartalom kén-hidrogén (H_2S), a nitrogéntartalom ammónia (NH_3) formájában távozik. Az oxigénatom-eltávolítás három mechanizmus szerint játszódhat le [20,21]:

- Hidrogén jelenlétében történő oxigéneltávolítás (HDO): az oxigéntartalom víz formájában lép ki, szénatomszám veszteség nincs,
- Dekarboxilezés: a karbonsavak láncvégi karboxil-csoportjából ($-COOH$) szén-dioxid lép ki,
- Dekarbonilezés: az oxigénatomok „magukkal visznek” egy szénatomot, és szén-monoxidként távoznak.

A dekarboxilezés és dekarbonilezés szénatomvesztéssel járó mechanizmusok. Ennek következménye, hogy rövidebb szénláncú paraffinok keletkeznek, mint a HDO mechanizmus esetén.

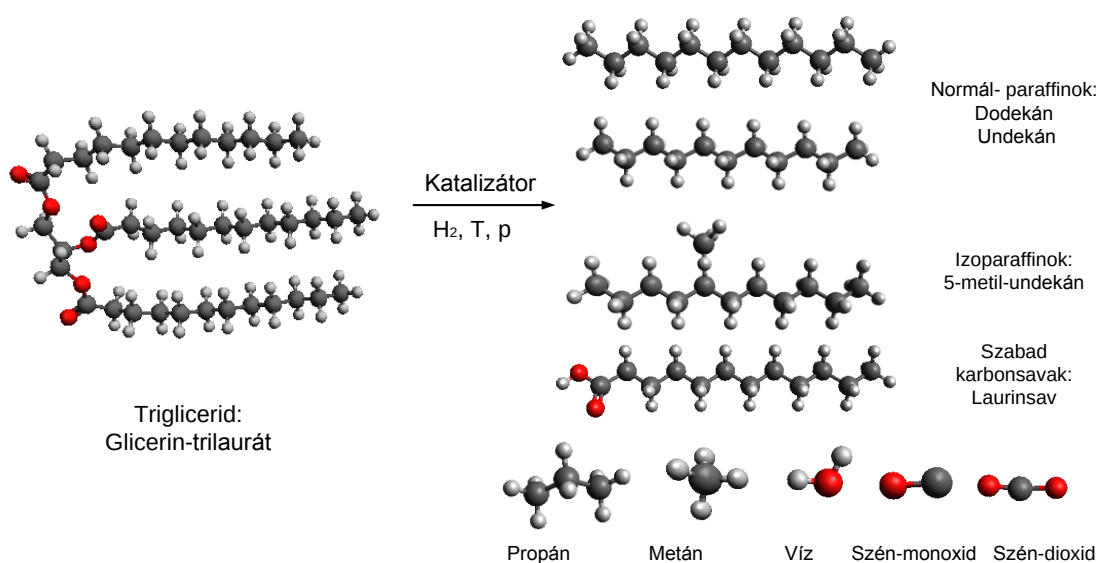
Keletkezett normál-paraffinok izomerizációja: elsősorban az alacsony kristályosodáspont elérése érdekében van szükség a normál-paraffinok izomerizációjára. Az azonos szénatomszámú normál- és izoparaffinok kristályosodáspontja nagymértékben eltér egymástól, így az izoparaffinok mentesek a normál-paraffinok hátrányaitól (8. ábra) [20,21].

Mellékreakciók:

- Hidrokrakkolás
- Ciklizáció, aromatiszálódás
- Metanizálás.

7. Táblázat A kókuszolaj zsírsav összetétele, tömeg% [18,19]

Zsírsav	Jelölés	Tartomány	Átlag
Kaprónsav	C6:0	0,4 - 0,6	0,5
Kaprilsav	C8:0	6,9 - 9,4	7,8
Kaprinsav	C10:0	6,2 – 7,8	6,7
Laurinsav	C12:0	45,9 – 50,3	47,5
Mirisztinsav	C14:0	16,8 – 19,2	18,1
Palmitinsav	C16:0	7,7 – 9,7	8,8
Sztearinsav	C18:0	2,3 – 3,2	2,6
Olajsav	C18:1	5,4 – 7,4	6,2
Linolsav	C18:2	1,3 - 2,1	1,6



12. Ábra BioJET előállítása

8. Táblázat Növényolajok jellemző zsírsavösszetétele [17]

Zsír/olaj	Zsírsav												Jódszám, gI ₂ /100g
	C8:0; C10:0	C12:0	C14:0	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:0 C22:0	C20:1 C22:1	Egyéb	
Repceolaj													
Kis erukasav-tartalmú	-	-	-	3-5	-	1-2	55-65	20-26	8-10	0,5	1-2	-	96-117
Nagy erukasav-tartalmú	-	-	-	2-4	-	1-2	14-18	13	8-10	1	7-9 45-52	-	98-108
Nagy olajsav-tartalmú	-	-	-	2-4	-	0-2	70-80	12	1-5	0-1	0-1	-	85-100
Napraforgóolaj													
Hagyományos	-	-	-	6	-	3-5	17-22	67-74	-	0,6	-	-	127-142
Nagy olajsav-tartalmú	-	-	-	4	-	4	70-95	1-13	-	-		-	85-90
Szójaolaj	-	-	0-1	7-12	0-1	3-6	22-34	49-60	2-11	0-10	-	-	121-143
Pálmaolaj	-	0-1	1-6	32-48	-	1-6	37-52	2-11	0-1	0-1	-	-	53-57
Babassufa olaj	4-6 6-8	44-48	15-20	5-11	-	2,5-5,5	10-16	1-3	-	-	-	C6:0: 0-1	10-18
Kókuszolaj	5-9 4-10	44-51	13-20	7-10	-	1-4	5-8	1-3	-	-	-	C6:0: 0-2	6-12
Kukoricaolaj	-	-	0-2	9-19	1-2	1-5	26-50	34-62	0-1	-	0-2	-	109-140
Gyapotmagolaj	-	-	0-3	17-28	-	1-3	13-41	34-59	-	-	2-3	-	90-117
Mustármagolaj	-	-	-	4-6	-	1-25	10-30	9-25	5-20	-	5-10 33-52	C24:1:0-2	92-128
Olívaolaj	-	-	-	7-16	0-1	1-3	64-85	4-15	0,5-4	0-1	0-1	-	78-94
Jojoba olaj	-	-	-	-	1	-	6	-	-	-	35/23** 7/21**	C24:1: 1/4**	82-89
Pálmamagolaj	2-5 3-7	45-55	14-19	3-9	0-1	1-8	10-21	1-2	-	1-2	-	C6:0: 0-2	12-16

4. Kísérleti tevékenység

4.1. Célkitűzés

Kísérleti munkám során célom volt csökkentett aromás- és kéntartalmú sugárhajtómű üzemanyag keverőkomponens előállítása hagyományos, fosszilis eredetű petróleumpárlat, mint alapanyag felhasználásával, továbbá kókuszolaj heterogén katalitikus hidrogénezésével olyan petróleum forráspont-tartományú keverőkomponens előállítása, amely nagy energiatartalmú, környezetbarát, szabványnak megfelelő égési és hidegfolyási tulajdonságokkal rendelkezik és biztosítja a hajtómű megfelelő működését.

A kísérletsorozatok során kéntartalmú kókuszolajat és kéntartalmú lepárlási petróleumot használtam külön- külön alapanyagként. A katalitikus hidrogénezés során előszulfidált $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$ katalizátort alkalmaztam. A mérés során többféle paraméterkombináció (hőmérséklet, nyomás, folyadékterhelés) alkalmazása mellett vizsgáltam az egyes paraméterek hatását a termékek minőségére és hozamára.

4.2. Kísérleti program

A kísérletsorozatokot a Tanszék nagylaboratóriumi berendezésével végeztük el. A kísérletek során alkalmazott paramétereket és az alapanyagokat a 9. táblázatban tartalmazza. Ezeket a paramétereket szakirodalmi adatok, előkísérletek és témavezetővel/konzulenssel folytatott megbeszélés alapján határoztam meg.

A nagylaboratóriumi reaktor rendszerben végzett kísérletsorozat célja az volt, hogy megállapítsam a kókuszolaj katalitikus hidrogénező átalakításának kedvező műveleti paramétereit valamint a kókuszolaj alapanyag hatásait a katalizátorra. A kókuszolajat és a lepárlási petróleumot váltakozva dolgoztuk fel (9. táblázat).

9. Táblázat Műveleti paraméterek

Jelölés	Hőmérséklet, °C	Nyomás, bar	Folyadékterhelés, l/h	Alapanyag
0. minta	260	20	3	Lepárlási petróleum
1. minta	260	50	3	Lepárlási petróleum
2. minta	260	50	2	Lepárlási petróleum
3. minta	260	50	1,5	Lepárlási petróleum
4. minta	260	50	1	Lepárlási petróleum
5. minta	260	50	1	Kókuszolaj
6. minta	206	50	1,5	Kókuszolaj
7. minta	260	50	2	Kókuszolaj
8. minta	260	50	3	Kókuszolaj
9. minta	280	50	3	Kókuszolaj
10. minta	280	50	2	Kókuszolaj
11. minta	280	50	1,5	Kókuszolaj
12. minta	280	50	1	Kókuszolaj
13. minta	280	50	1	Lepárlási petróleum
14. minta	280	50	1,5	Lepárlási petróleum
15. minta	280	50	2	Lepárlási petróleum
16. minta	280	50	3	Lepárlási petróleum
17. minta	300	50	1	Lepárlási petróleum
18. minta	300	50	1,5	Lepárlási petróleum
19. minta	300	50	2	Lepárlási petróleum
20. minta	300	50	3	Lepárlási petróleum
21. minta	300	50	3	Kókuszolaj
22. minta	300	50	2	Kókuszolaj
23. minta	300	50	1,5	Kókuszolaj
24. minta	300	50	1	Kókuszolaj
25. minta	320	50	1	Kókuszolaj
26. minta	320	50	1,5	Kókuszolaj
27. minta	320	50	2	Kókuszolaj
28. minta	320	50	3	Kókuszolaj
29. minta	320	50	3	Lepárlási petróleum
30. minta	320	50	2	Lepárlási petróleum
31. minta	320	50	1,5	Lepárlási petróleum
32. minta	320	50	1	Lepárlási petróleum
33. minta	340	50	1	Lepárlási petróleum
34. minta	340	50	1,5	Lepárlási petróleum
35. minta	340	50	2	Lepárlási petróleum
36. minta	340	50	3	Lepárlási petróleum
37. minta	340	50	3	Kókuszolaj
38. minta	340	50	2	Kókuszolaj
39. minta	340	50	1,5	Kókuszolaj
40. minta	340	50	1	Kókuszolaj
41. minta	360	50	1	Kókuszolaj
42. minta	360	50	1,5	Kókuszolaj
43. minta	360	50	2	Kókuszolaj
44. minta	360	50	3	Kókuszolaj
45. minta	360	50	3	Lepárlási petróleum
46. minta	360	50	2	Lepárlási petróleum
47. minta	360	50	1,5	Lepárlási petróleum
48. minta	360	50	1	Lepárlási petróleum
49. minta	340	50	2	Kókuszolaj

4.3. Laboratóriumi berendezés

A katalitikus hidrogénezési kísérleteket a Finommechanikai és Elektromos Műszergyártó Szövetkezet által gyártott és a Tanszéken módosított OL-105/1 típusjelű ikerreaktor-rendszerben végeztük. Ez a berendezés tartalmazta azokat a legfontosabb készülékeket és gépegységeket, amelyek az iparban egy hidrogénező üzem reaktorkörében is megtalálhatók. A berendezés egyszerűsített elvi folyamatábráját a 13. ábra szemlélteti, jelölésmagyarázatát a 10. táblázat tartalmazza.

A hidrogéngáz elzárószelepen (1), illetve szabályozó- szelepen (2) át jut a rendszerbe. Nyomását egy 250 bar méréshatárú manométer (3) méri. A hidrogéngáz esetleges oxigéntartalmának (max. 3 tf%) vízzé való átalakítására palládium/alumínium-oxid katalizátorral töltött saválló acélból készült edény (4) szolgál. Az oxigénből képződő víz megkötése LINDE 4A molekulaszűrővel töltött edényben (5) történik. A szárazgáz nyomását egy elzárószelep (6) után elhelyezett 150 bar méréshatárú manométer (7) méri. Ezután a gáz egy szabályozószelepen (8) jut a rendszerbe. Nyomásának mérésére 150 bar méréshatárú manométer (9) szolgál. Továbbhaladva a gáz egy szűrőn (10), és a cirkuláltatott gázzal való egyesülés után egy áramlásmérőn (11), majd egy visszacsapószelepen (12) áthaladva egyesül a betáplált folyadékkal.

A cseppfolyós halmazállapotú alapanyag a köpennyel ellátott és hűtött tárolóbürettából (13) egy elzárószelepen (14) keresztül kerül a szintén hűtött adagoló bürettába (15). Innen a folyadék egy elzárószelepen (16) át, szabályozható teljesítményű dugattyús szivattyúba (17) jut; ez egy elzárószelepen (18) és egy visszacsapó- szelepen (19) keresztül táplálja be a rendszerbe a folyadékot. Az alapanyag és a gáz keveredése után az előmelegítőbe (20), majd a reaktorba (21) jut, ahol végbemegy a reakció. Az előmelegítő hőmérséklete toroid transzformátorral szabályozható, illetőleg termoelemmel mérhető. A reaktor hőmérsékletét két ellenállás fűtéssel állítjuk be, ASH típusú elektronikus szabályozók segítségével. A reaktor hőmérséklete a teljes hossza mentén 4 termoelemmel mérhető. A termékelegy egy elzárószelepen (22) és a hűtőn (23) keresztül egy nyomás alatti, köpennyel ellátott szeparátorba (24) jut (mindkettő kriosztát által cirkuláltatott hőközlő folyadékkal hűtött). Itt megtörténik a termékelegy kondenzáltatása, a folyadék és a gázállapotú termék, valamint a hidrogén elválasztása. A cseppfolyós terméket további hűtőn (25) keresztül az elzárószelepen (26) és a szabályozószelepen (27) át vesszük el.

A lefűtatott gázelegy mennyiségét - egy szűrőn (28) elvezetve az elzárószelepen (30) és egy szabályozószelepen (31) expandáltatva - vizes gázórával (32) mérjük. A szeparátorban (24) elválasztott hidrogéndús gázt (teljes egészében, vagy a lefűtatáson kívüli hányadát) az elzárószelepen (33) átvezetve a kompresszor (34) az elzárószelepen (35) át visszaszállítja a folyamat

elejére (gázcirkuláció). A visszavezetett gázmennyiség folyamatosan szabályozható. Ez a technológiai elrendezés tehát a részleges vagy teljes gázcirkulációval, továbbá a teljes gázlefűtatással történő üzemeltetést is lehetővé teszi. A rendszer nyomásának változását a szűrőhöz (28) kapcsolt nyomásregisztrálással (29) lehet követni.

10. Táblázat A 13. ábra jelölésmagyarázata

1, 6, 13, 14, 16, 18, 22,	elzárószelep	15:	adagolóbüretta
2, 8, 27, 31:	szabályozószelep	17:	szivattyú
3,7,9:	manométer	20:	előmelegítő
4:	oxigénmentesítő	21:	reaktor
5:	gázszáritó	23, 25:	hűtő
10, 28:	gázsűrítő	24:	szeparátor
11:	gázáramlásmérő	29:	nyomásregisztráló
12, 19:	visszacsapószelep	32:	vizes gázóra
13:	tárolóbüretta	34:	kompresszor

4.4. Felhasznált alapanyagok tulajdonságai

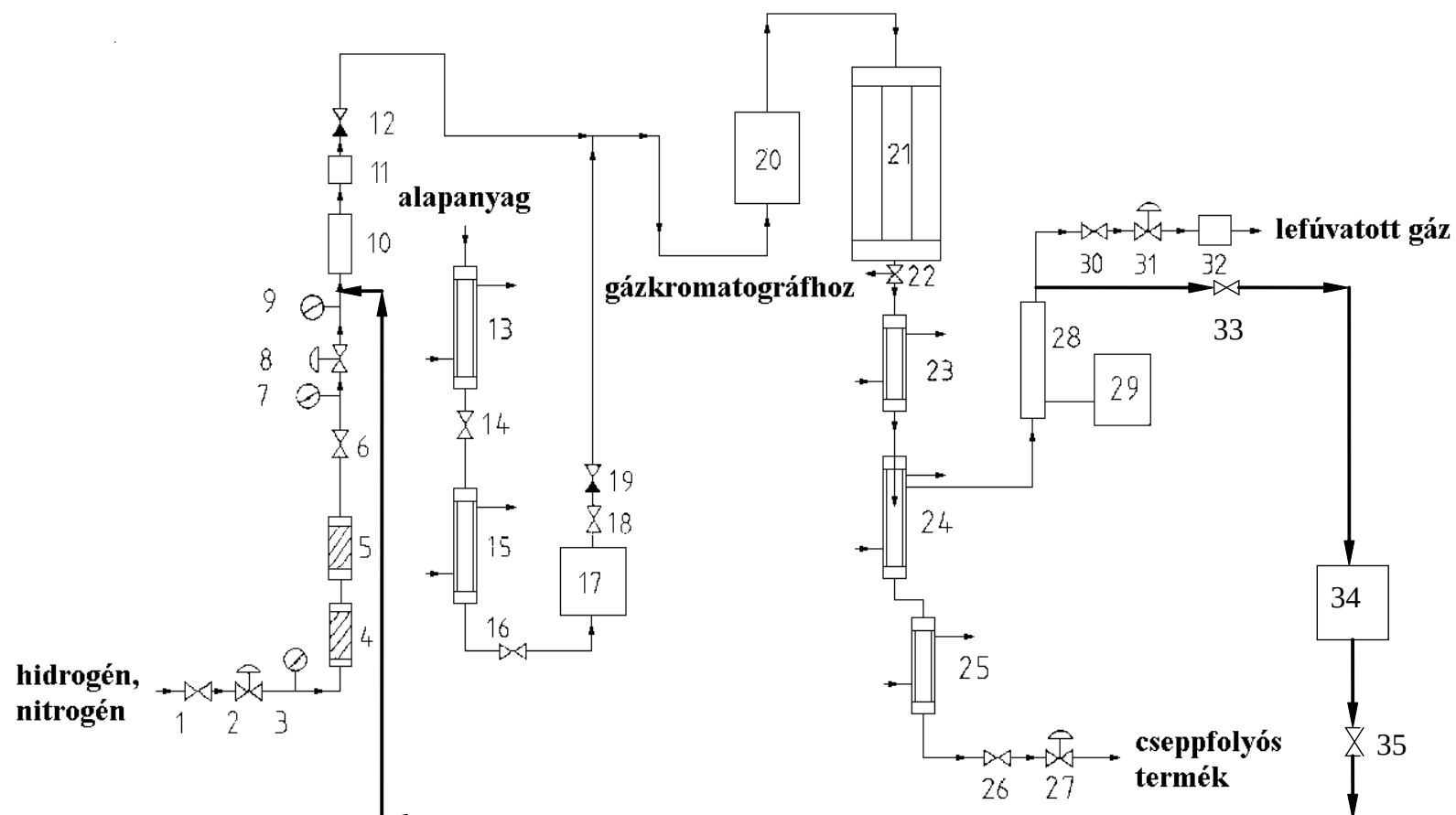
Katalizátor

A kísérletsorozat során a katalitikus hidrogénezéshez az iparban is kénytelenítésre gyakran alkalmazott NiMo/Al₂O₃ katalizátort használtam. Korábbi, a Tanszéken végzett kísérletsorozatok alátámasztották, hogy ez a katalizátor alkalmas természetes olajok (pl. napraforgóolaj) hidrogénező átalakítására [20,21,22]. A nikkel promotorként van jelen, a molibdén a fő hidrogénező komponens, a foszfor pedig növeli a fémdiszperziót és a Brönsted-savasságot, illetve elősegíti olyan oxid prekursorok kialakulását, amelyek előnyösek a Ni– Mo–S aktív fázis kialakulása számára, ezáltal nagyobb kénytelenítő/hidrogénező aktivitás érhető el.

A kísérlet megkezdése előtt 80 cm³ katalizátort töltöttünk be a reaktor középső szakaszába, a maradék helyet Raschig gyűrűvel töltöttük ki, valamint üveggolyó réteget helyeztünk el a reaktor végein. A katalizátort betöltés után szulfidálással hoztuk aktív állapotba. A szulfidálást dimetil-diszulfid tartalmú petróleummal végeztük.

11. Táblázat Az alkalmazott katalizátor tulajdonságai

Tulajdonság	Érték
Fajlagos felület, m ² /g	166
Molibdéntartalom, %	15,20
Nikkeltartalom, %	2,23
Foszfortartalom, %	3,12



13. Ábra A kísérleti berendezés egyszerűsített folyamatábrája

Petróleum frakció és a kókuszolaj tulajdonságai

Az alapanyagként használt orosz kőolajból desztillációval előállított petróleum frakció tulajdonságai a 12. táblázatban találhatóak, míg a kókuszolaj tulajdonságai és zsírsavösszetétele a 13. táblázatban látható.

A kókuszolaj oxigéntartalma a zsírsavösszetétel alapján számítható. Elsőként az egyes komponensek oxigéntartalmát határoztam meg a molekulatömeg segítségével, majd az összetétel alapján kiszámítottam az elegy oxigéntartalmát. Az alapanyag oxigéntartalma azért is fontos, mert az a hidrogénezés során részben vízzé alakul, ami károsítja a katalizátor-hordozót, így aktivitáscsökkenést eredményezhet.

A kókuszolaj a petróleum frakcióval ellentétben nem tartalmaz ként, ezért a felhasználás előtt dimetil – diszulfid hozzáadása szükséges, hogy megőrizzük az előszulfidált katalizátor aktivitását. Ezért az alapanyagként felhasznált kókuszolaj kéntartalmát 1000 mg/kg –ra állítottam be, a reakciókörülmények között könnyen bomló dimetil - diszulfiddal.

12. Táblázat A petróleumfrakció főbb jellemzői

Jellemző	Érték
Sűrűség, g/cm ³	0,7956
Kéntartalom, mg/kg	1182
Kristályosodási pont, °C	-60
Aromástartalom, %	
egy-gyűrűs	18,8
két-gyűrűs	3,5
Engler-desztillációs görbe, °C	
Kezdőforráspont	165,5
5 v/v%	175,5
10 v/v%	177,1
20 v/v%	180,1
30 v/v%	182,4
40 v/v%	185,6
50 v/v%	189,2
60 v/v%	193,4
70 v/v%	198,3
80 v/v%	204,1
90 v/v%	212,7
95 v/v%	218,7
Végforráspont	221,2

Paraffinösszetétel, % (GC)	
C10	2,73
C11	21,33
C12	33,79
C13	27,77
C14	13,18

13. Táblázat A kókuszolaj tulajdonságai

Minőségi jellemzők	Kókuszolaj
Kinematikai viszkozitás, 40°C, mm ² /s	27,83
Sűrűség (15°C), g/cm ³	0,9231
Víztartalom, mg/kg	647,8
Zsírsvösszetétel, %	
C8:0	7,73
C10:0	6,08
C12:0	46,98
C14:0	17,90
C16:0	8,86
C18:0	2,88
C18:1	6,46
C18:2	1,63
Egyéb	1,47
Oxigéntartalom (számított), %	14,57

4.5. Analitikai módszerek

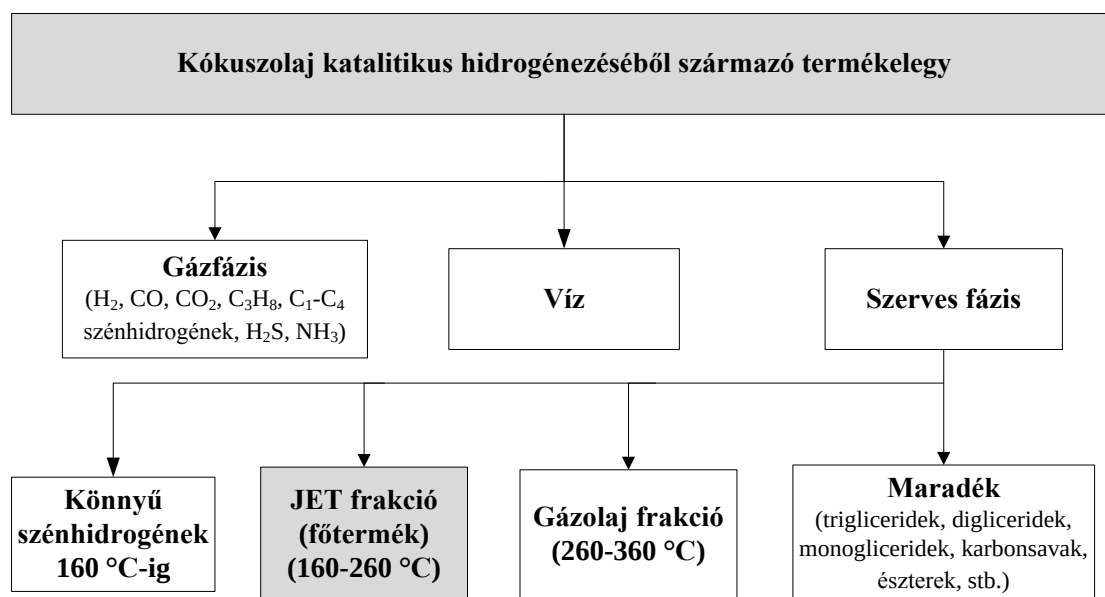
Az alapanyagként használt petróleum és kókuszolaj, valamint a katalitikus hidrogénezés során nyert cseppfolyós termékek főbb jellemzőit a 14. táblázatban közölt szabványok szerint, és az azokban megadott vizsgálati tűréssel határoztam meg.

14. Táblázat Szabványos vizsgálati módszerek

Jellemző	Szabványszám
Külső, érzékszervi vizsgálat	MSZ 10870:1995
Sűrűség	MSZ EN 12185:1998
Kéntartalom	MSZ EN 20846:2004
Savszám	MSZ ISO 6618
Kristályosodáspont	MSZ EN 2047:1986
Desztillációs jellemzők	MSZ EN 3405:2000
Gázkromatográfiás vizsgálat	Shimadzu GC 2010

4.6. Termékelegyek feldolgozása

Az alapanyagok katalitikus átalakítása során nyert termékelegy a szeparátorban gáz és folyadék fázisra válik szét. A kísérleti berendezés szeparátorában elválasztott gázfázis – a hidrogénen kívül – tartalmazta a triglicerid molekulából keletkező szén-dioxidot, szén-monoxidot, az alapanyag kén- és nitrogéntartalmának eltávolítása során keletkező kén-hidrogént és ammóniát, továbbá a krakkoló reakciókban melléktermékként (értékes kísérőtermékként) keletkező egyéb könnyű (C1-C4) szénhidrogéneket. A szeparátorból elvett folyékony termékelegy vizet, szénhidrogéneket és oxigéntartalmú vegyületeket tartalmaz. A víz elválasztása után a szerves fázisból 160°C-ig történő desztillációval kaptam a könnyű frakciót (C₅-C₉ szénhidrogének elegye), továbbá ezt követően 260°C-ig történő desztillációval nyertem a petróleum frakciót, a célterméket. A termékelegyek ennél nagyobb forráspontú része a maradék. Ez tartalmazta az át nem alakult triglicerideket, a képződő, illetőleg át nem alakult diglicerideket és monoglicerideket, illetőleg a közbensőtermékként keletkező, vagy az alapanyagban lévő és át nem alakult nagyobb szénatomszámú karbonsavakat, észtereket.



14. Ábra A kókuszolaj katalitikus hidrogénezés során keletkező termékelegyek szétválasztása

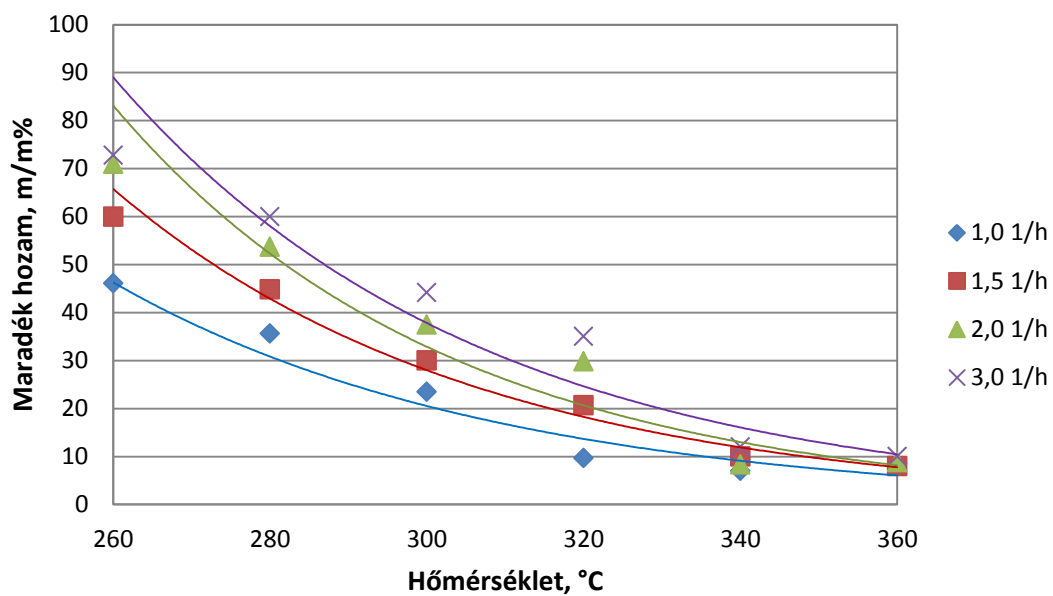
5. Kísérleti eredmények

5.1. Hozamok

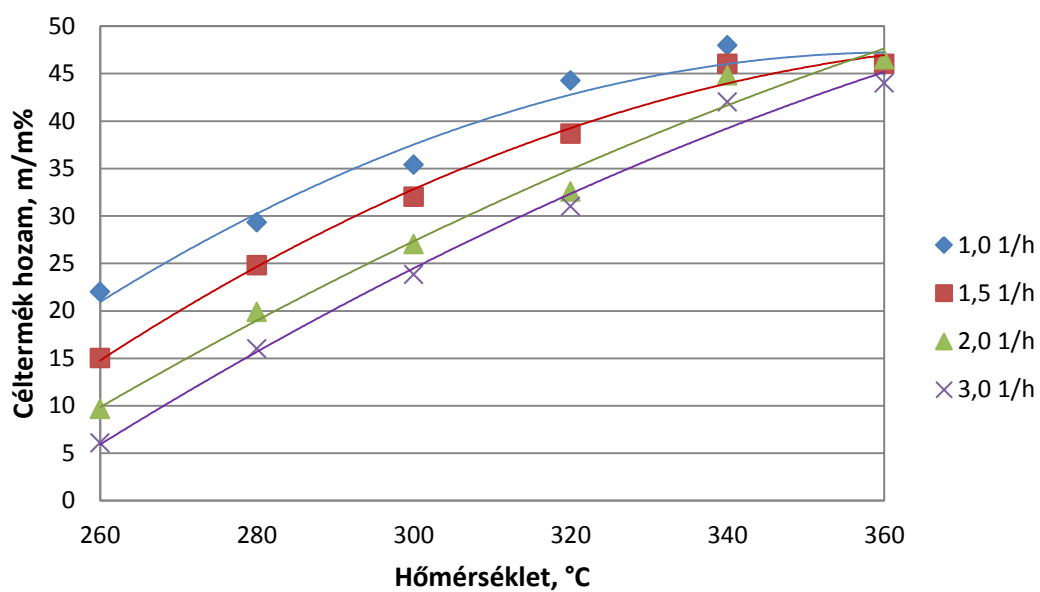
A cseppfolyós termékelegy hozamot tömegmérés alapján határoztam meg. Ebből a vízhozam elválasztás után szintén tömegmérés adataiból meghatározható. Gázkromatográfiás elemzés eredményét kiértékelve a cseppfolyós szénhidrogén termékek hozamait kaptam meg. Azon minták esetén, amelyeknek alapanyaga kókuszolaj volt a termékelegy összetételéből megállapítható milyen reakciók mentek végbe (páros/páratlan szénatomszámú vegyületek aránya összefüggésben van azzal, hogy az oxigén-eltávolító reakciók közül melyik mechanizmus és milyen arányban játszódtott le).

A hőmérséklet növekedésével egyre nagyobb mértékű volt a trigliceridek átalakulása, nőtt a konverzió, ezzel arányosan csökkent az átalakulatlan trigliceridek mennyisége (15. ábra); 340 °C-ig erőteljesebben csökkent majd a csökkenés üteme lelassult. 340-360°C körül 10 tömegszázalék alatti volt a maradék mennyisége. Ez elválasztható, és visszavezethető a folyamat elejére.

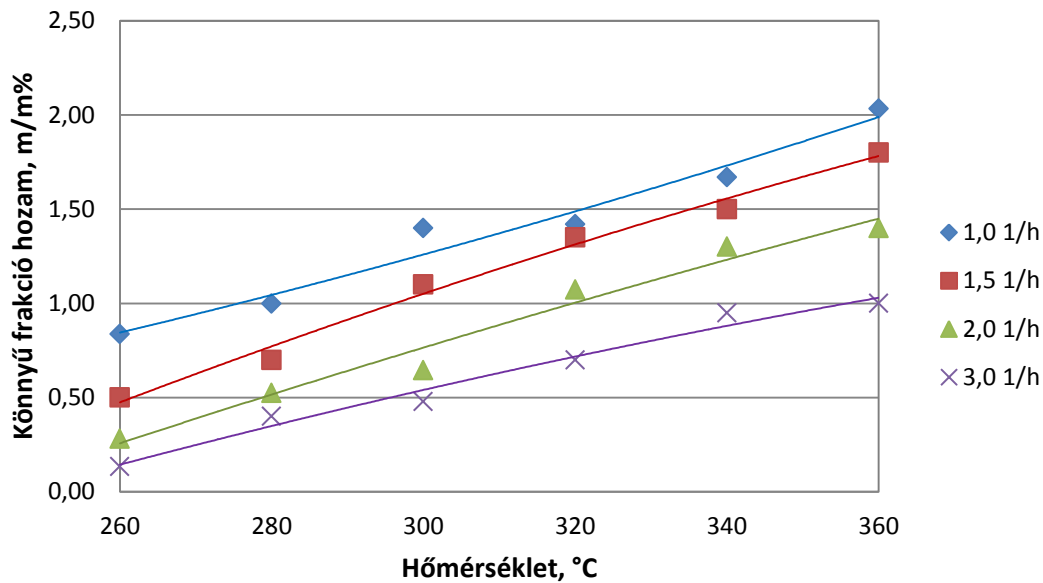
Az átalakult trigliceridek legnagyobb arányban a céltermékké, azaz petróleum forrásponttartományú eleggyé alakultak. A kromatogramok kiértékelése során a 10-14 szénatomszám tartományt definiáltam célterméknek. A céltermék hozama a hőmérséklet növekedésével nőtt, 340°C-nál és 1,0 1/h-s folyadékterhelésnél érte el a maximumot (16. ábra). 360 °C esetén már alacsonyabb volt a céltermék hozama, míg a könnyű komponensek részaránya nőtt. Bár a benzinfrafrakció csak kis százalékban keletkezett, a mennyiségének növekedése a krakkreakciók fokozódásának következménye (17. ábra). Minél magasabb hőmérsékleten játszadjuk le a reakciót, annál több krakktermék keletkezik.



15. Ábra A termékelegyek maradék hozama (alapanyag: kókuszolaj)

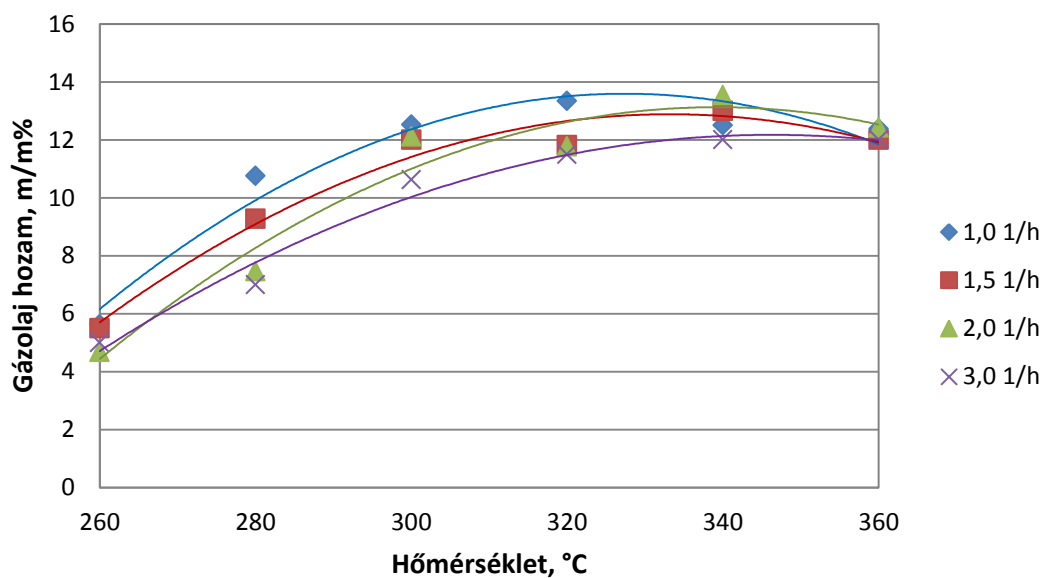


16. Ábra Céltermékek hozama (alapanyag: kókuszolaj)



17. Ábra Könnyű frakciók hozama (alapanyag: kókuszolaj)

Gázolaj frakció esetén a 15-18 szénatomszámú komponenseket vettem figyelembe. Ezek az alapanyag természetéből adódóan lehetnek részben átalakult molekulák is, melyek esetében nem játszódott le a teljes hidrogéneződés. A hőmérséklet növekedésével nőtt a mennyiségük, de 340°C felett csökkenni kezdett. Ez a korábban is említett krakkreakciókkal magyarázható, amelyek 360°C-on már jelentős mértékben játszódhatnak le.

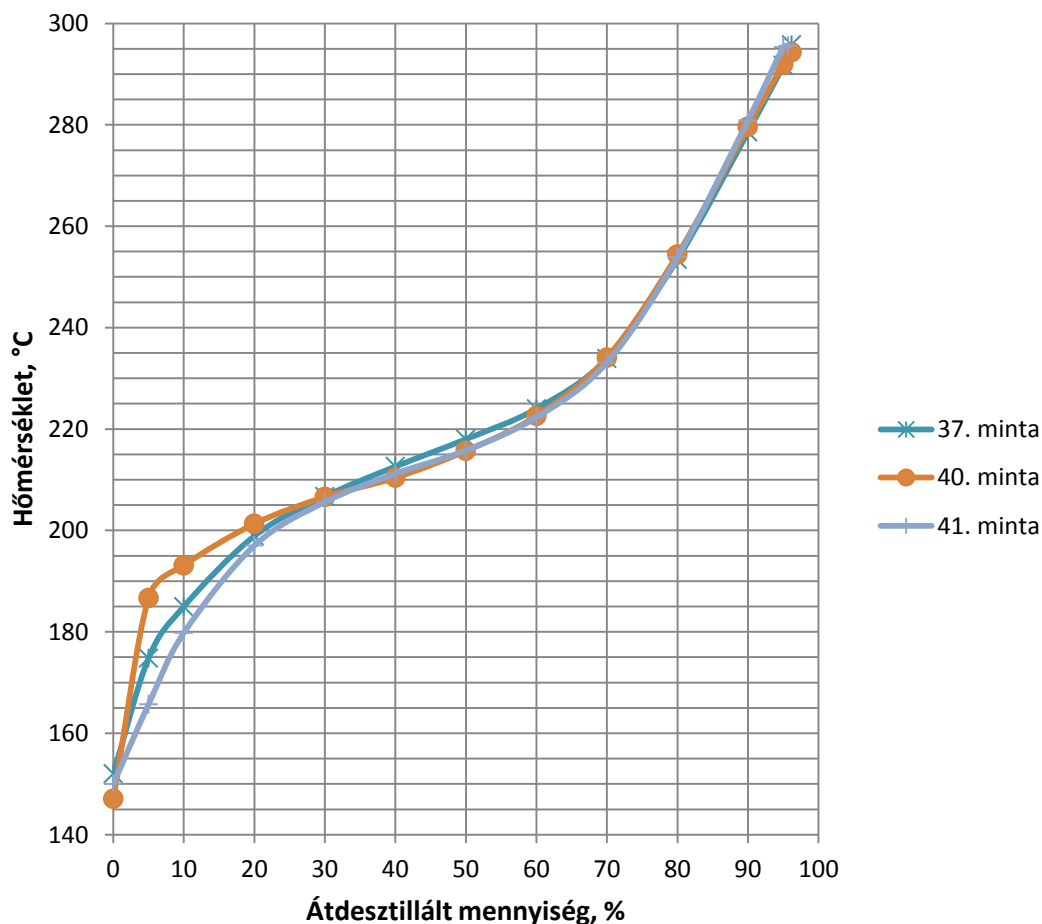


18. Ábra Gázolaj hozam (alapanyag: kókuszolaj)

5.2. Desztillációs görbék

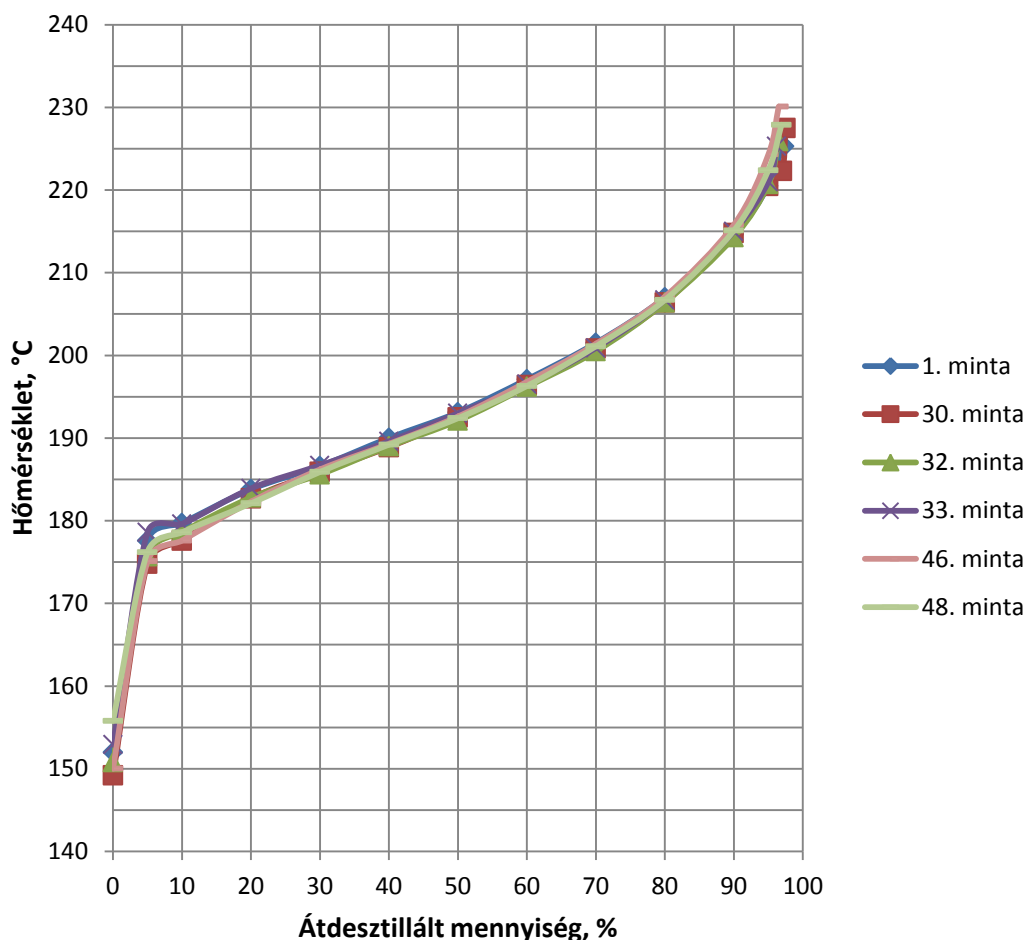
A 19. ábra a kókuszolaj, míg a 20. ábra a petróleum alapanyagú termékek desztillációs görbéit tartalmazza. Összehasonlításukból megállapítható, hogy a lepárlási petróleum frakció hidrogénezésével kapott minták szűkebb forrásponttartományba esnek. A kókuszolaj-alapú előállítás során nem teljes a konverzió, valamint krakkreakciók is lejátszódnak. Az elválasztás nem tökéletes, így a termék kis mennyiségben tartalmaz benzin és gázolaj forráspontú komponenseket is. Nehéz komponensek az átalakulatlan vagy csak részben átalakult mono-, di- és trigliceridek, könnyű komponensek a krakktermékek, amik a szénláncok szétdarabolódásával keletkeztek.

A krakkreakciók nagyobb aránya azzal magyarázható, hogy a megfelelő konverzió és a termékelegyek elvárt fizikai-kémiai jellemzőinek elérése érdekében magasabb hőmérsékleten kell a reakciót lejátszatni.



19. Ábra Desztillációs görbék kókuszolaj alapanyagú minták esetén

37. minta: 340 °C, 50 bar, 3 l/h folyadékterhelés, kókuszolaj alapanyag; **40. minta:** 340 °C, 50 bar, 1 l/h folyadékterhelés, kókuszolaj alapanyag; **41. minta:** 360 °C, 50 bar, 1 l/h folyadékterhelés, kókuszolaj alapanyag



20. Ábra Desztillációs görbék lepárlási petróleum alapanyagú minták esetén

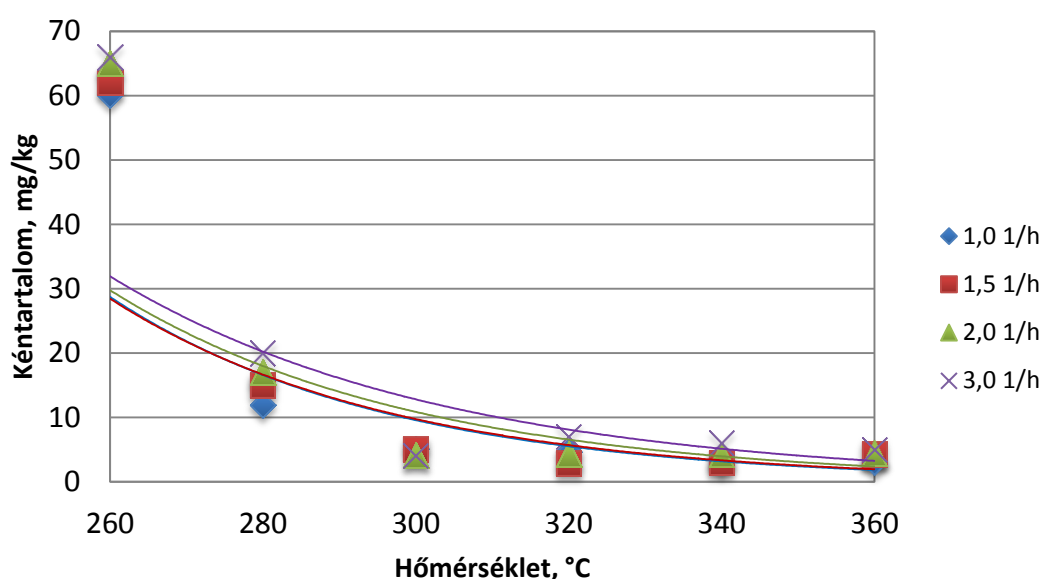
1. minta: 260 °C, 50 bar, 3 l/h folyadékterhelés, lepárlási petróleum alapanyag; **30. minta:** 320 °C, 50 bar, 2 l/h folyadékterhelés, lepárlási petróleum alapanyag; **32. minta:** 320 °C, 50 bar, 1 l/h folyadékterhelés, lepárlási petróleum alapanyag; **33. minta:** 340 °C, 50 bar, 1 l/h folyadékterhelés, lepárlási petróleum alapanyag; **46. minta:** 360 °C, 50 bar, 2 l/h folyadékterhelés, lepárlási petróleum alapanyag; **48. minta:** 360 °C, 50 bar, 1 l/h folyadékterhelés, lepárlási petróleum alapanyag

5.3. Kéntartalom

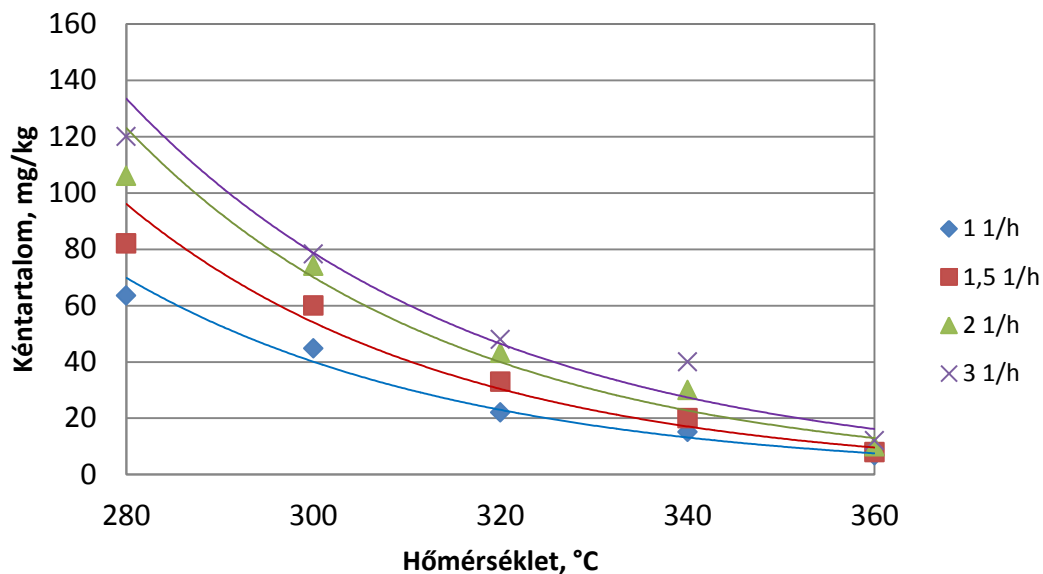
A mérések során alapanyagként használt lepárlási petróleum kezdeti kéntartalma 1189 mg/kg volt, míg a kókuszolaj 1000 mg/kg hozzáadott kénvegyületet tartalmazott, a reakciókörülmények között könnyen bomló dimetil-diszulfid formájában. A petróleum alapanyag kéntartalma elegendő volt a katalizátor szulfidált állapotban való tartásához, és így az aktivitás megőrzéséhez. A hidrogénező eljárás során a kéntartalom kén-hidrogén formájában távozott, és minden esetben 100 mg/kg alá csökkent. A hőmérséklet emelkedésével nőtt a kéntelenítés hatásfoka, csökkent a termékek kéntartalma. A lepárlási petróleum alapanyag esetén már 280 °C-on elértem a 10 mg/kg-os határt,

ami megegyezik egy kereskedelmi forgalomban lévő benzin vagy gázolaj kéntartalmával az Európai Unióban (21. ábra). Kókuszolaj esetén magasabb hőmérséklet, tehát erélyesebb reakciókörülmények szükségesek ahhoz, hogy ugyanezt a 10 mg/kg-os értéket elérjük. Ennek az az oka, hogy a kókuszolaj nagy oxigéntartalma, és a heteroatom eltávolítás során az oxigén- és kéntelenítő reakciók egymás mellett mennek végbe (22. ábra).

Legnagyobb konverzió a kénvegyületekre vonatkozóan az 1,0 l/h folyadékterhelés mellett figyelhető meg. Ez nem meglepő, ugyanis a legkisebb folyadékterhelés esetén a legnagyobb a tartózkodási idő, így nagyobb az esély a reakciók lejátszódására. Hasonló tendencia figyelhető meg a többi mért paraméter esetén is.



21. Ábra A termékek kéntartalmának változása a hőmérséklet függvényében (alapanyag: lepárlási petróleum)

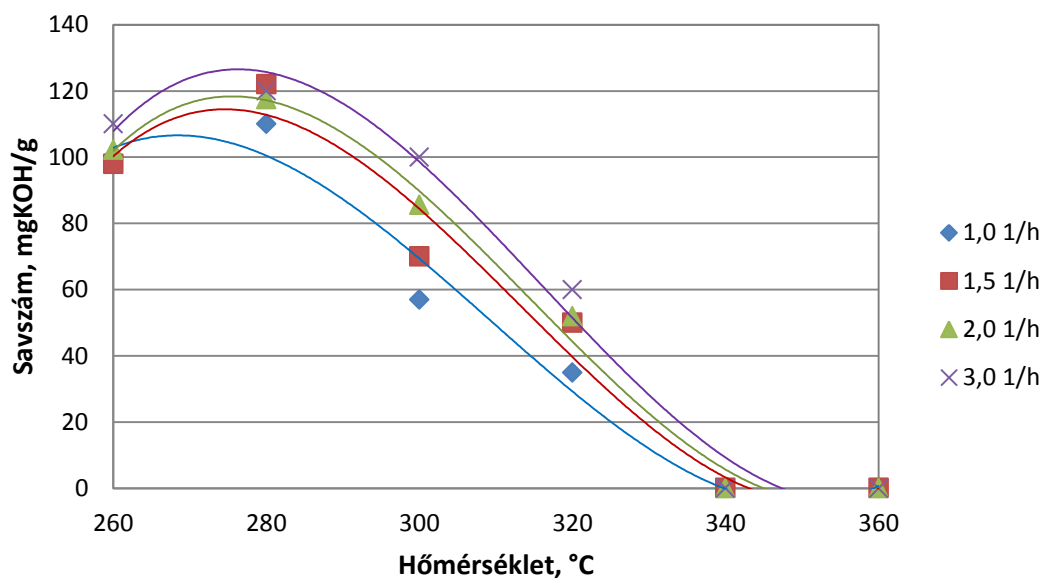


22. Ábra A termékek kéntartalmának változása a hőmérséklet függvényében (alapanyag: kókuszolaj)

5.4. Savszám

Savszámot csak kókuszolajból előállított termékek esetén mértem, ugyanis ezeknél a savszám változáson keresztül jól követhető a szabad zsírsavak képződése, majd átalakulása normál- és esetleg izoparaffinná az oxigénatom-eltávolító reakciókban. A szabad zsírsavak jelentős savasságot eredményeznek, ami a hajtómű alkatrészeinek korrózióját okozza.

280°C hőmérséklet környékén a trigliceridek mono-, di- észtterekké és szabad zsírsavakká alakulnak át, majd a hőmérséklet növelésével egyre nagyobb arányuk hidrogéneződik nyíltlancú paraffinokká. A savszám 280 °C felett a hőmérséklet növelésével közel lineárisan csökkent és 0,015 alatti értéket ér el (azaz megfelel a szabványelőírásoknak). Az ilyen alacsony savszám bizonyítja, hogy szinte teljes konverzió megy végbe 340 °C felett. Ez a vizsgálat is alátámasztja, hogy a kókuszolajat legalább 340 °C hőmérsékleten kell hidrogéneztetni (23. ábra).

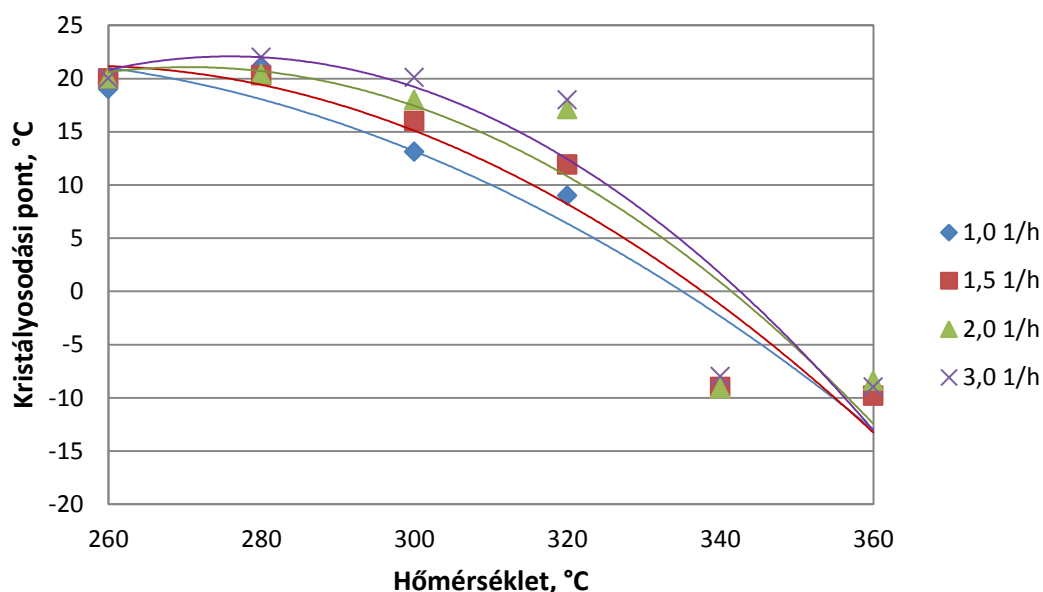


23. Ábra A termékek savszáma a hőmérséklet függvényében (alapanyag: kókuszolaj)

5.5. Kristályosodási pont

Petróleum alapanyag esetén annak kristályosodási pontja már eleve kielégítette a legfeljebb -47°C előírást (12. táblázat). Ezért nem volt meglepő, hogy a különböző műveleti paraméter kombinációknál nyert termékeké is megfelelő volt.

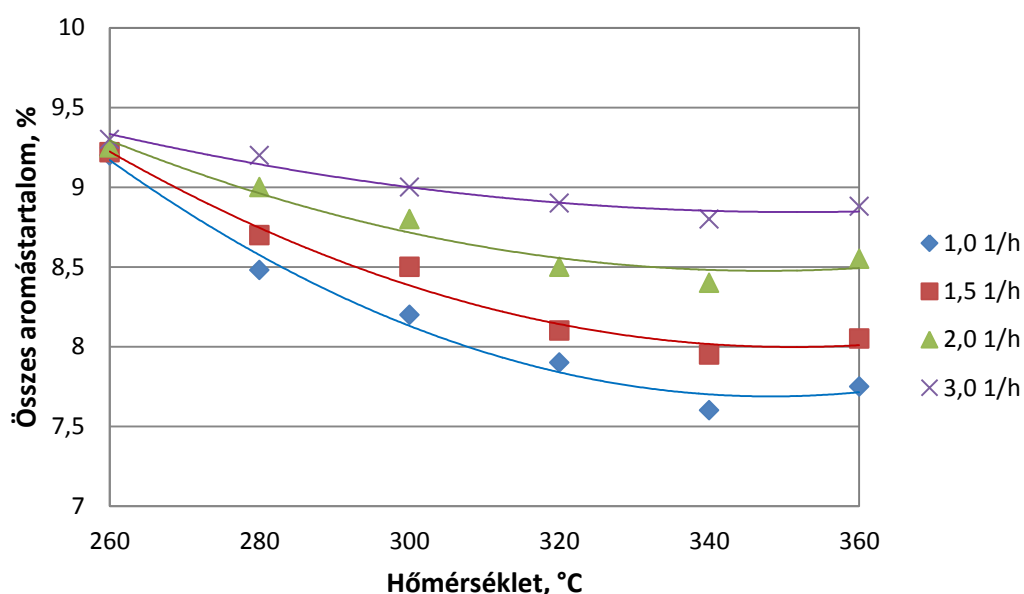
A kókuszolaj alapanyagból nyert termékek esetén 340°C reakcióhőmérsékletnél jelentős kristályosodáspont-csökkenés tapasztaltam. További hőmérsékletnövelés hatására a kristályosodási pont értéke nem csökkent tovább jelentős mértékben (24. ábra). A magasabb hőmérsékleten viszont megnő a krakkreakciók aránya, és több benzin-forráspontú komponenst kaptam.



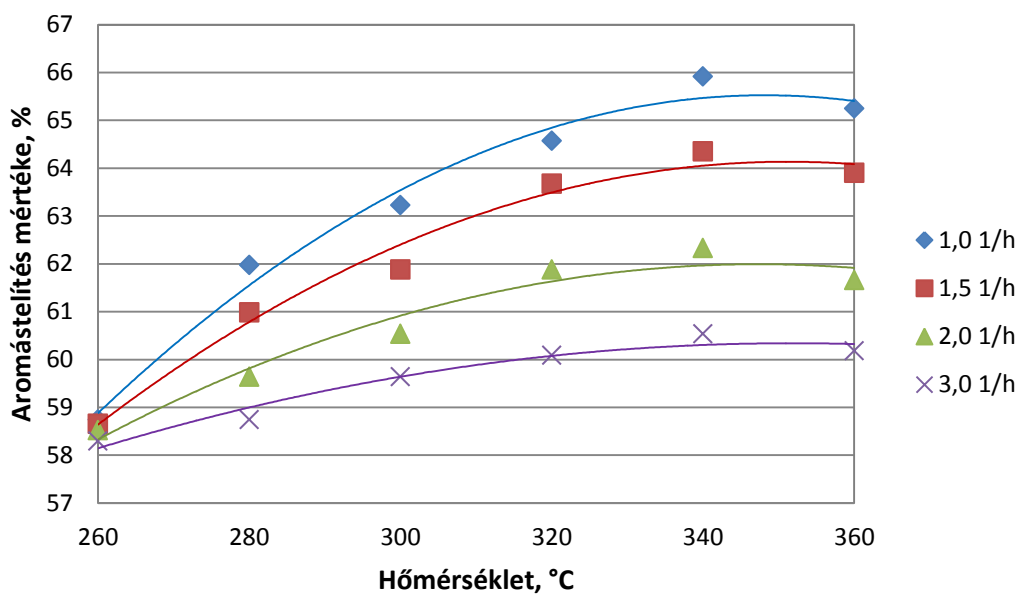
24. Ábra Kristályosodási pont a hőmérséklet függvényében (alapanyag: kókuszolaj)

5.6. Aromástartalom

HPLC-vel végzett mérésekkel meghatároztam a petróleum alapanyag hidrogénezése során kapott termékek aromástartalmát is. Az egy- és kétgyűrűs aromás tartalmak meghatározásához kalibrációs egyeneseket használtam. Az alapanyagként használt lepárlási petróleum főként egygyűrűs aromásokat tartalmazott, mivel ezek esnek a petróleum forráspont-tartományába. A 25. ábra a termékek összes aromástartalmának változását szemlélteti a műveleti paraméterek függvényében. Megfigyelhető, hogy 340 °C-on és 1,0 l/h folyadékterhelés mellett nyert termék aromástartalma a legkisebb. Magasabb hőmérsékleten a termékek maradó aromástartalma viszont nagyobb volt. Ennek oka az, hogy az aromástelítés exoterm egyensúlyi folyamat. A hőmérséklet növelésével a termodinamikai egyensúly az aromáskeletkezés, illetőleg annak kisebb mértékű átalakulásának irányába tolódik el: ezért nem célszerű 340 °C-nál magasabb hőmérsékletet alkalmazni. Az aromástelítés mértéke a folyadékterhelés csökkentésével nagyobb lett, mivel kisebb folyadékterhelés esetén nagyobb a tartózkodási idő, és így nagyobb mértékben játszódnak le az aromástelítő reakciók: az üzem kapacitása azonban csökken.



25. Ábra Összes aromástartalom változása a hőmérséklet és folyadékterhelés függvényében (alapanyag: lepárlási petróleum)



26. Ábra Aromástelítés mértékének változása a hőmérséklet és folyadékterhelés függvényében (alapanyag: lepárlási petróleum)

Korábban említettem, hogy a petróleum aromástartalma szorosan összefügg a nem kormozó lángmagasság mértékével. Az aromás szénhidrogének hidrogén–szén aránya kisebb, mint a ciklo-, izo- és normál-paraffinoké, ezért kormozóbb lánggal égnék. Tehát minél kisebb a termékek aromástartalma, annál kedvezőbb az égési tulajdonságuk. A szabványban előírt legalább 25 mm- es értéket 320 °C-on minden folyadékterhelés esetén nyert termék kielégítette.

6. Összefoglalás

A nemzetközi trendeket figyelembe véve és az új elvárásoknak megfelelően a világban számos fejlesztés indult, amelyeknek célja olyan alternatív eredetű sugárhajtómű üzemanyagok előállítása, melyek kielégítik a sugárhajtómű üzemanyagokkal szemben támasztott szigorú alkalmazás- és biztonságtechnikai követelményeket, továbbá megfelelnek a humánbiológiai és környezetvédelmi elvárásoknak is. Ilyen komponensek előállításának egyik módja a trigliceridek heterogén katalitikus hidrogénezése, melynek eredményeként petróleum forráspontú normál- és részben izoparaffinok elegye állítható elő.

Kísérleti munkám során kókuszolajat használtam alapanyagként. A választás azért esett erre a nyersanyagra, mert megfelelő szénatomszám-tartományú trigliceridek alkotják, valamint magas a telített zsírsavak aránya. Ez utóbbi a hidrogénfogyás miatt fontos tulajdonság. A reaktorkísérletek során sikerült olyan petróleum forráspont- és szénatomszám-tartományú terméket előállítani, melynek tulajdonságai megfelelnek a sugárhajtómű üzemanyagokra vonatkozó szabványokban előírtaknak. A 340 °C és 1,0 l/h reakciókörülmények mellett előállított termék alacsony kéntartalmú (10 mg/kg) és savszámú (0,015 mgKOH/g). Kristályosodáspontja -10°C, amely katalitikus izomerizációval tovább csökkenthető, így alkalmas lehet sugárhajtómű üzemanyag keverőkomponensnek.

Céлом volt annak vizsgálata is, hogy a petróleumok minőségjavítására (kén- és aromástartalom csökkentés) használt katalitikus rendszer alkalmas-e átalakítás nélkül, csupán a műveleti paraméterek esetleges módosításával kókuszolaj feldolgozására. Az eredmények alapján megállapítottam, hogy a NiMo/Al₂O₃ hidrogénező katalizátoron mind a kókuszolaj hidrogénező átalakítása, mind a lepárlási petróleum frakció minőségjavítása végbemegy. A petróleum frakció esetén több, mint 50 %-os aromástelítést értem el. A két alapanyag esetleges együttes feldolgozására alkalmas műveleti paraméter kombináció:

- 340°C
- 1,0 l/h folyadékterhelés
- 50 bar
- 600 Nm³/m³ hidrogén/alapanyag arány.

Ezen műveleti paraméterkombináció mellett nagy energiatartalmú, jó égési tulajdonságokkal rendelkező, biokomponens tartalmú sugárhajtómű üzemanyag keverőkomponens állítható elő.

Veszprém, 2014. május 25.

Irodalomjegyzék

1. IEA Oil Market Report, 2013.
2. Eurostat Pocketbook: Energy, transport and environment indicators, 2011 edition, 29. old.
3. U.S. Energy Information Administration: Annual Energy Outlook 2012, 24. old.
4. IATA 2011 Report on Alternative Fuels
5. IATA 2012 Report on Alternative Fuels
6. Aviation Fuels Technical Reviews, Aviation Turbine Fuel Introduction, Chevron Corporation, 2006
7. Aviation Fuels Technical Reviews, Chevron Corporation, 2006, 16. old.
8. Aviation Fuels Technical Reviews, Chevron Corporation, 2006, 24. old.
9. MSZ 10870:1997, MSZ 10870:2012: Gázturbinás légi járművek üzemanyagai
10. World Jet Fuel Specifications 2008 Edition, ExxonMobil Aviation
11. Robert N. Hazlett, James M. Hall, Jeffrey Solash: Properties and composition of jet fuels derived from alternate energy sources part I., Background and e-alkanes content, Naval Research Laboratory, Washington and Naval Air Propulsion Test Center, Trenton, New Jersey
12. Simon Blakey, Lucas Rye, Christopher Willam Wilson: Aviation gas turbine alternatív fuels: A review, Proceedings of the Combustion Institute 33 (2011) 2863–2885
13. Hancsók, J.: „Korszerű motor és sugárhajtómű üzemanyagok III. Alternatív motorhajtóanyagok”, Tankönyv, 2004, Veszprémi Egyetemi Kiadó, Veszprém (ISBN 963 9495 33 6)
14. Eller Z., Papp A., Hancsók J.: „Production of Jet Fuel from Alternative Source”, 9th International Colloquium Fuels, 2013. január 15-17., Stuttgart/Ostfildern, Németország, (ISBN-Nr. 98-3-943563-04-7), 543-550.
15. IATA 2009 Report on Alternative Fuels
16. Hancsók, J., Baladincz, J., Magyar, J. (szerkesztők): „Mobilitás és környezet”, gyűjteményes kiadvány, Újgenerációs bio-motorhajtóanyagok I., 2008, Pannon Egyetemi Kiadó, 94. old.
17. Hancsók, J., Baladincz, J., Magyar, J. (szerkesztők): „Mobilitás és környezet”, gyűjteményes kiadvány, Dízelgázolajok bioeredetű komponensei., 2008, Pannon Egyetemi Kiadó, 86. old.
18. Rossell J. B., B King, M.J. Downes: Composition of oil – palm kernal and coconut oil, 1985, J. Am. Oil Chem. Soc. 62(2) 221-230
19. Haji Ibrahim Haji Abd. Rahman : The Chemistry of Coconut Oil

20. Krár, M., Thernesz, A., Tóth, Cs., Kasza, T., Hancsók, J.: „Investigation of catalytic conversion of vegetable oil/gas oil mixtures”, in Halász, I. (Editor) *Silica and Silicates in Modern Catalysis*, Transworld Research Network, India, Kerala (ISBN 978-81-7895-455-4), 435-455.
21. J. Hancsók, T. Kasza, S. Kovács, P. Solymosi, A. Holló: Production of bioparaffins by the catalytic hydrogenation of natural triglycerides, *Journal of Cleaner Production*, Volume 34, October 2012, Pages 76–81
22. J. Hancsók, M. Krár, Sz. Magyar, L. Boda, A. Holló, D. Kalló: Investigation of the production of high cetane number bio gas oil from pre-hydrogenated vegetable oils over Pt/HZSM-22/Al₂O₃, *Microporous and Mesoporous Materials* 101 (2007) 148–152
23. Eller Z., Varga Z., Hancsók J.: "Conversion of coconut oil/kerosene mixture to JET fuel", 46th International Conference on Petroleum Processing, Pozsony, 2013. június 7.
24. Eller, Z., Hancsók, J.: „Sugárhajtómű üzemanyag előállítása megújuló nyersanyagforrásból”, „Környezetbarát anyagok és technológiák konferencia és 56. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés” konferencia, Veszprém, 2013. július 1-3

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Ezúton szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek, Dr. Hancsók Jenő professzor úrnak TDK dolgozatom elkészítése során nyújtott szakmai támogatásáért, továbbá megköszönöm a Tanszék PhD hallgatóinak valamint oktatóinak türelmét, javaslatait és műszakos tevékenységben nyújtott segítségét. Külön köszönet illeti Eller Zoltánt konzulensként végzett segítségéért.

Veszprém, 2014. május 25.

.....

Papp Anita