



**XXXII. OTDK
2015**

Kémia és Vegyipar Szekció



Nagy szabadzsírsav-tartalmú alapanyagok biodízel célú előészterezése ioncserélő gyantán

Készítette:

Parádi Vanda, Hockstock Áron

Vegyésszmérnök MSc., 1. évfolyam

Témavezető:

Tóth Csaba

Egyetemi tanársegéd

MOL Ásványolaj- és Széntechnológiai Intézeti Tanszék, Vegyésszmérnöki és
Folyamatmérnöki Intézet

Mérnöki Kar

Pannon Egyetem

Veszprém

2014

Tartalomjegyzék

1	Bevezetés	1
2	Diesel-motorok bio-hajtóanyagai.....	4
2.1	Motorhajtóanyagok biomasszából.....	5
3	Diesel-motorokban alkalmazható különböző alternatív motorhajtóanyagok jellemzése ...	8
3.1	Első generációs hajtóanyagok	8
3.2	Második generációs hajtóanyagok	9
3.3	Harmadik és negyedik generációs hajtóanyagok	10
3.4	Következtetések	10
4	A biodízelgyártás gazdasági helyzete	11
5	A biodízelek jellemzői	12
6	A biodízel előállítása.....	15
7	Alternatív eljárások nagy FFA-tartalmú alapanyagok esetén	19
7.1	Egylépéses savas észterezés, illetve átészterezés	19
7.2	Kétlépéses sav-, illetve báziskatalizált biodízelgyártás.....	20
7.3	További kétlépéses eljárások.....	21
7.4	Kétlépéses biodízel-előállítás ioncserélő-gyanta katalizátorral	22
7.4.1	Újabb kutatási eredmények	24
7.4.2	Katalizátorgyártók kísérletei.....	31
8	Megállapítások és következtetések az irodalmi közlemények alapján	36
9	Kísérleti tevékenység	37
9.1	Alapanyagok.....	37
9.2	Analitikai módszerek.....	38
9.2.1	Savszám (TAN)/FFA-tartalom mérése.....	38
9.3	Kísérleti berendezések.....	39
9.3.1	PIGNAT reaktorrendszer.....	39
9.3.3	Katalizátor betöltése	41
9.3.4	Termékek stabilizálása	42
9.4	Kísérleti program.....	42
9.4.1	Lewatit GF 101 ioncserélő gyantán végzett kísérletek és eredményeik.....	42
9.5	A PIGNAT reaktorrendszerrel végzett kísérletek eredményeinek összehasonlítása	50

9.6	Méretnövelt reaktorrendszer	52
9.6.1	A kísérletek lefolytatása	53
9.6.2	Az ioncserélő gyanta katalizátor betöltése	54
9.6.3	Termékek stabilizálása	54
9.7	Kísérleti program.....	54
9.7.1	Kísérletek méretnövelt reaktorrendszerben (összehasonlító kísérlet)	54
9.7.2	Treverlyst XS10200 jelű ioncserélő gyantán végzett kísérletek és eredményeik	58
9.8	A méretnövelt reaktorrendszerrel elért eredmények összehasonlítása.....	60
10	Összefoglalás.....	62
11	Javaslatok a kutatási tevékenység folytatására.....	63
	Irodalomjegyzék.....	64
	Mellékletek.....	68

Nagy szabadzsírsav-tartalmú alapanyagok biodízel célú előészterezése ioncserélő gyantán

Készítette: Hockstock Áron, Parádi Vanda

Mérnöki Kar, MOL Ásványolaj- és Széntechnológiai Intézeti Tanszék

Témavezető: Tóth Csaba

Az Európai Unió – a kőolajimport-függőség visszaszorítása és az üvegházhatásúgáz-emisszió csökkentése érdekében – energiapolitikájában támogatja a biomotorhajtóanyagok minél szélesebb körű felhasználását és fejlesztését. Az EU által meghatározott irányelvek szerint 2020-ra a megújítható erőforrásokból származó motorhajtóanyagoknak 10 e%-ot kell kitenniük a közúti közlekedésben. Napjainkban a dízelgázolajokban legnagyobb mennyiségben alkalmazott biokeverőkomponens a biodízel.

Dolgozatunkban az élelmiszeripari felhasználásra alkalmatlan vagy hulladékként keletkező nagy szabadzsírsav(FFA)-tartalmú állati, valamint növényi eredetű zsiradékok és olajok ioncserélő gyantán történő előészterezését vizsgáltuk a hagyományos biodízelgyártási technológiákba való integrálhatóság céljából. Célunk az ioncserélő gyanták észterező aktivitásának vizsgálata és a kedvező műveleti paraméterek meghatározása volt különböző alapanyagok esetén. Kísérleteinket négy eltérő tulajdonságú ioncserélő gyanta katalizátoron (LANXESS Lewatit GF 101, CHEMRA Treverlyst RN300, RN360 és XS10200) végeztük nagylaboratóriumi és méretnövelt reaktorrendszerben. Alapanyagként használt sütőolajat (HSO), valamint 10% és 30% fehérjefeldolgozó zsírt tartalmazó repceolaj elegyet (GF10, GF30) dolgoztunk fel.

Mind a nagylaboratóriumi-, és mind a méretnövelt reaktorrendszer esetében az RN 300 jelű ioncserélő gyanta aktivitása volt a legnagyobb a szabad zsírsavak észterezése során. A kedvező műveleti paraméterkombinációk mellett a nagylaboratóriumi reaktorrendszerben csak a HSO és GF10 alapanyagokból előállított termékek esetében értünk el megfelelő konverziót (savszám: <2 mg KOH/g). A méretnövelt reaktorrendszeren mindhárom alapanyag esetében nagyobb konverziót értünk el, és a GF30 alapanyagból előállított termék savszáma is 2 mg KOH/g-nál kisebb volt, ami már megfelelő tulajdonságú alapanyag a lúgkatalizált átészterező üzemek számára.

A kísérleti eredményeink alapján megállapítottuk, hogy az általunk kiválasztott ioncserélő gyanta katalizátor alkalmas nagy FFA-tartalmú alapanyagok előészterezésére, amely segítségével bővíthető a hagyományos biodízel üzemek alapanyagbázisa. Így nagyobb mennyiségű hulladék eredetű alapanyag feldolgozására lesz alkalmas az üzem, amelyeknek FFA-tartalma nagy konverzióval biodízel terméké alakítható. A hulladék alapon előállított biodízelek részaránya 2-szeres súllyal kerül elszámolásra a 2020-ig elérendő 10,0 e% biokomponens tartalom esetén, így ezek alkalmazása nagyban hozzájárul az Európai Unió irányelveinek teljesítéséhez.

Preesterification of high FFA content raw materials to biodiesel on ion exchange resin

Written by: Áron Hockstock, Vanda Parádi

Faculty of Engineering, The Department of Hydrocarbon and Coal Processing of the Pannon University

Supervisor: Csaba Tóth

The EU Energy Policy emphasizes the development and extensive use of biofuels in order to decrease the high import dependence on crude oil and the greenhouse gas emissions. A present EU directive sets a mandatory 10 e% goal for biofuels in the transport sector until 2020. Nowadays biodiesel is the most widely used biocomponent in gasoil.

In this work the preesterification process of non-edible vegetable oils and animal fats with high free fatty acid (FFA) content was studied in the presence of ion exchange resins to broaden the raw material basis of biodiesel plants. Our goal was to investigate on the activity of the catalysts and determine the sufficient operational parameters in case of different types of raw materials. Our experiments were carried out on a bench scale and on a larger, scaled-up reactor system with four different types of ion exchange resins (LANXEES Lewatit GF101, CHEMRA Treverlyst RN300, RN360 and XS10200). Waste cooking oil (HSO) and rapeseed oil containing 10% (GF10) and 30% (GF30) of animal fat were used as feed materials.

Our results showed that RN300 ion exchange resin had the highest activity in both reactor systems. Applying the favorable operational parameters suitable conversion of HSO and GF10 was reached (total acid number /TAN/ < 2 mg KOH/g). In the scaled-up reactor system higher conversion rates were observed for all three raw materials, even in case of GF30 the TAN of products was below 2 mg KOH/g. Therefore the products are suitable for the processing in the further alkaline transesterification step.

Based on our experimental results we found that the chosen ion exchange resin is appropriate for the preesterification of high FFA-content feed materials, so these can be integrated into traditional biodiesel plants enabling to use more waste-based raw materials. Waste-based biodiesel will count for double their energy content towards the biofuels target of 10 e% therefore contribute to the fulfilment of the EU directives in the future.

1 Bevezetés

A fenntartható fejlődés egyik alappillére a mobilitás, mely magába foglalja a határokon átívelő légi, vízi és szárazföldi közlekedést. A szárazföldi mobilitás mozgatórugóját képező közúti közlekedéshez és szállításhoz szükséges gépjárművek többsége belsőégésű (Otto-, Diesel-) motorral működik, így az üzemelésükhöz szükséges üzemanyagok iránt egyre növekvő minőségi és mennyiségi igények merülnek fel. A világ teljes energiafelhasználásának mintegy 30%-át a közlekedési szektor igényli, s ezt az energiát főleg cseppfolyós motorhajtóanyagok formájában használja fel. Előrejelzések szerint a közlekedési szegmens 2007. évi 53 %-os részesedése a folyékony motorhajtóanyag felhasználásból 2035-re 61 %-ra is emelkedhet [1][17]. A motorhajtóanyagok fejlesztésének irányát – a kenőanyagok és a járműtechnika fejlesztésével összhangban – a változó fogyasztói igények, a szigorodó környezetvédelmi előírások, politikai és gazdaságpolitikai megfontolások, valamint a gazdaságosságra, költséghatékonyságra való törekvés határozza meg [2].

A világ kőolajkészletei végesek, eloszlásuk egyenlőtlen, így a geológiailag kitüntetett helyzetben lévő országok importfüggőségbe sodorják a kőolajban szegény országokat. Az importfüggőség csökkentésének érdekében, valamint a folyamatosan növekvő kőolajárak miatt napjainkban a hagyományos, nem kőolaj alapú motorhajtóanyagokon kívül egyre nagyobb jelentőséget kapnak az alternatív, vagy részben alternatív forrásból származó üzemanyagok. Az alternatív motorhajtóanyagokon belül megkülönböztetünk fosszilis (de nem kőolaj) alapon előállított (pl.: kőszéntelepek metángáza, komprimált földgáz) és megújuló/megújítható energiák felhasználásával nyert üzemanyagokat (pl.: biomasszából előállított bioalkoholok, bioéterek, szél- és vízenergiával előállított H_2).

Az üvegházhatású gázok kibocsátásának mértéke az utóbbi években a közlekedési szektorban emelkedett leginkább, így az nagymértékben hozzájárul a globális felmelegedés fokozódásához és a légszennyezéshez [1]. A megújuló/megújítható energiaforrások felhasználásával csökkenthető a CO_2 -kibocsátás a teljes életciklus alatt, továbbá alkalmazásuk hozzájárul a talaj- és vízvédelemhez, az élőhelyek megóvásához.

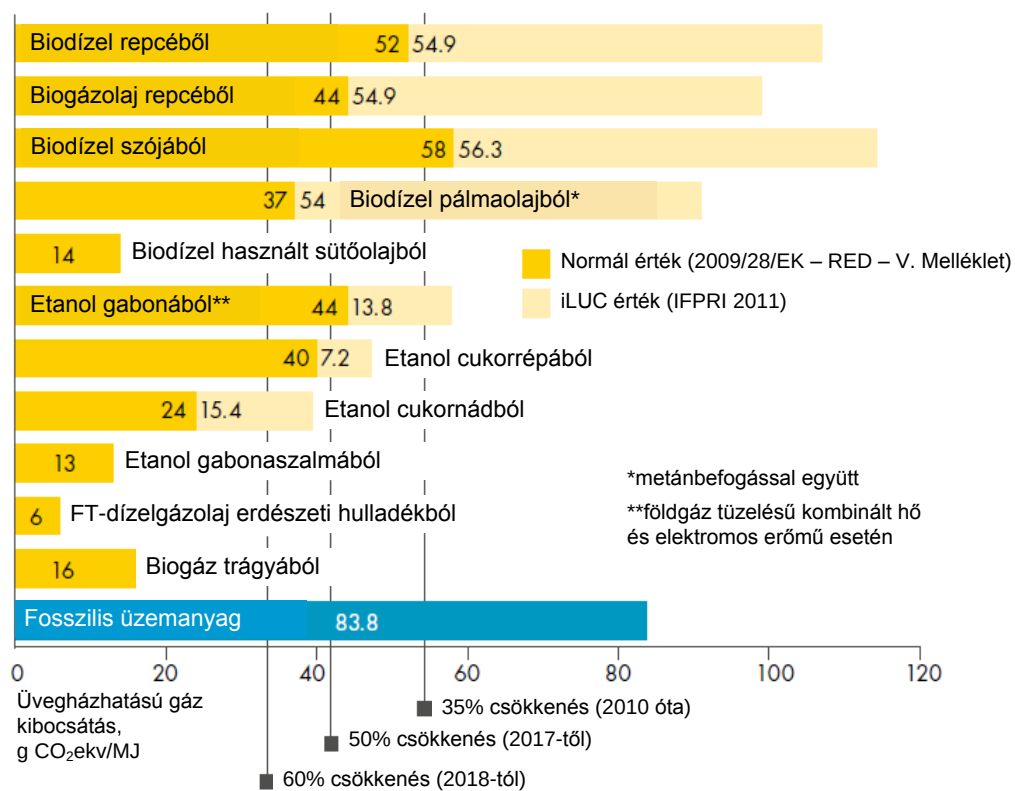
Az Európai Unió – az importfüggőség visszaszorítása és az ÜHG-emisszió csökkentése érdekében – energiapolitikájában támogatja a biomotorhajtóanyagok minél szélesebb körű felhasználását és fejlesztését. Az Európai Tanács 2001. június 15–16-i Göteborgban tartott ülésén elfogadta a fenntartható fejlődésre vonatkozó, számos intézkedést tartalmazó közösségi stratégiát, amely magában foglalja a bio-hajtóanyagok fejlesztését is. A bio-üzemanyagok

fokozott felhasználása a közlekedési ágazatban részét képezi a Kiotói Jegyzőkönyv betartásához szükséges intézkedéscsomagnak és minden olyan intézkedéscsomagnak, amely az ilyen irányú további kötelezettségvállalások teljesítésére irányul. Az Európai Unió előírásai szerint 2020-ra a megújítható erőforrásokból származó motorhajtóanyagoknak 10 e%-ot kell kitenniük a közúti közlekedésben. Ennek érdekében megalkották a 2003/30/EK, 2009/28/EK, illetve a 2009/30/EK direktívákat a biokomponensek bekeverésének ösztönzésére [3].

Ugyanakkor a napjainkban legnagyobb mennyiségben alkalmazott, 1. generációs bioüzemanyagok egyes sajátságai – bár számos esetben hasonlóak – jelentősen eltérhetnek a kőolaj alapú motorhajtóanyagokétól, ezért csak korlátozott mennyiségben alkalmazhatók korszerű üzemanyagok keverőkomponenseként [4]. A Diesel-motorok biohajtóanyagként használt biodízel maximum 7,0 $\text{V}/\text{V}\%$ -ban keverhető be dízelgázolajokba az MSZ EN 590:2013 szabvány alapján. Az élelmiszcélú növényi olajokból előállított biodízelek ilyen mértékű bekeverési aránya azonban nem teszi lehetővé a 10 e% teljesítését, egyrészt a biokomponens energiatartalmából adódóan (kisebb, mint a fosszilis gázolajé), másrészt az európai uniós direktíva módosítási javaslatának köszönhetően, mely szerint a 2020-ra elérendő 10 e%-ból maximum 7 e% fedezhető élelmiszcélú olajnövény alapon előállított, 1. generációs biokomponenssel [5].

Az élelmiszeripari alapanyagként szolgáló növények üzemanyagcélú felhasználásának visszaszorítása nem csak a felmerülő etikai és gazdaságpolitikai kérdéseknek, hanem a teljes életciklusra vonatkozó csökkentett CO_2 -kibocsátás megkérdőjelezhetőségének is köszönhető. Az alapanyagként felhasznált növények termesztésének energiaigényét és egyéb hatásait figyelembe véve megállapítható, hogy bizonyos esetekben a bio-motorhajtóanyagok a teljes életciklus alatt több CO_2 -t bocsátanak ki, mint a fosszilis eredetűek (1. ábra) [4]. Ennek szemléltetésére alkalmazzák az ILUC (indirect land use change – a földhasználat megváltozásából eredő közvetett hatások) értéket, amely a megújítható bioeredetű motorhajtóanyagok alapanyagainak előállítása során kibocsátott többlet CO_2 kibocsátást is megadja [6].

A hulladék vagy nem élelmiszernövény alapú biodízelek aktualitását energiapolitikai és társadalmi szempontokon túl, környezetvédelmi megfontolások is indokolják. Az Európai Unió a 2009/28/EC direktívájában 2020-ig elérendő 10 e% biomotorhajtóanyag-arány számításához képletet ad meg, melyben a hulladék alapon előállított biomotorhajtóanyagok részaránya 2-szeres súllyal kerül elszámolásra. Ezzel ösztönözik a hulladékalapú biodízelgyártási technológiák fejlesztését, s lehetővé teszik a 10 e% elérését csak biodízel, mint biokomponens felhasználásával [6].



1. ábra

Néhány bio-eredetű motorhajtóanyag teljes életciklusú CO₂ kibocsátásának összehasonlítása [4]

2 Diesel-motorok bio-hajtóanyagai

A Diesel-motor feltalálása a német Rudolf Diesel (1858 – 1913) nevéhez fűződik, aki 1893. február 23-án szabadalmaztatta találmányát. Ezen motor szerkezeti felépítése nagyban hasonlít az Otto-motorokéhoz, azonban működése jelentős mértékben eltér tőle. Fő különbség, hogy a hajtóanyag nem szikra segítségével ég el, hanem a kompresszió (összenyomás) hatására bekövetkező felmelegedés által előidézett öngyulladással [7].

Az első kísérleti Diesel-motorokat növényi olajjal üzemeltették, azonban csak később vetődött fel a sok folyamatban melléktermékként keletkező „dízelolaj” (vagy gázolaj) használata.

A motorban lejátszódó égési folyamatot a gázolaj égéstechnikai jellemzői határozzák meg. Az üzemanyag elégésekor jelentős mennyiségű energia szabadul fel, ami biztosítja a motor meghajtását [8].

Bizonyított tény, hogy a gázolajjal hajtott Diesel-motorok fogyasztása kisebb a velük konkurens benzinmotorokénál, ezért az Európai Unió – így Magyarország is – a ”dízelizáció” irányába kezdett el haladni a közúti közlekedés és szállítás tekintetében. Ez azt jelenti, hogy folyamatosan nő a dízelmotorral rendelkező személygépjárművek és teherautók száma mind a magánszemélyek, mind a cégek körében, ami egyre növekvő gázolajigényt jelent [9].

A Diesel-motorban elégetett gázolajjal szemben minőségi követelmények, elvárások vannak, melyeket a Magyarországon hatályos MSZ EN 590:2013 jelű szabvány foglal magába. A szabvány tartalmazza mindazon jellemzőket – valamint ezen jellemzők szabványos vizsgálati módszereit –, melyek a Magyarországon forgalmazott dízelgázolaj minőségét befolyásolják.

A dízelgázolaj esetében a legfontosabb, szabvány által meghatározott jellemzőket az 1. táblázat tartalmazza.

1. táblázat
Magyarországon forgalmazott dízelgázolaj fontosabb szabályozott jellemzői és minőségi követelményei (MSZ EN 590:2013)

Jellemző	Mértékegység	Követelmények	
		legalább	legfeljebb
Cetánszám		51,0	-
Cetánindex		46,0	-
Sűrűség 15 °C-on	kg/m ³	820	845
Többgyűrűs aromás szénhidrogének	% (m/m)	-	8,0
Kéntartalom	mg/kg	-	10,0
Lobbanáspont	°C	55 felett	-
Viszkozitás 40 °C-on	mm ² /s	2,00	4,50
FAME tartalom	% (V/V)	-	7
Hidegszűrhetőségi határhőmérséklet (CFPP)	°C	-	nyáron: +5 téli: -20

2.1 Motorhajtóanyagok biomasszából

Az utóbbi 15-20 évben térhódítást nyert a biomassza alapú motorhajtóanyag-gyártás szerte a világon. Így a megújuló/megújítható forrásból származó üzemanyagok jelentősége légi és szárazföldi közlekedésben egyaránt jelentős lett, ami hangsúlyossá tette/teszi fejlesztésüket és gyártástechnológiájuk korszerűsítését [10]. A Diesel-motorok hajtóanyagainak fokozódó mennyiségi igényei mellett egyre nagyobb jelentősége lesz az alternatív forrásokból származóknak. Ezeknek – a gázolajjal szemben – még további elvárásoknak is meg kell felelniük, mint például meglévő motorokban való alkalmazhatóság, vagy meglévő motorok kismértékű átalakítási igénye, üzemeltethetőség a legkisebb járulékos költséggel vagy anélkül, lehetőleg korlátlan keverhetőség a hagyományos vagy más dízelhajtóanyagokkal, jobb minőség, stb. [11/a][11/b].

Diesel-motorok meghajtására a következő alternatív hajtóanyagok alkalmasak [12]:

- fosszilis eredetűek:
 - Fischer-Tropsch gázolajok,
 - kőszén és földgáz alapú alkoholok (pl.: biobutanol),
 - kőszén és földgáz alapú dimetil-éter,
 - komprimált földgáz (CNG), stb.
- biomassza alapú, megújuló vagy megújítható forrásból származó motorhajtóanyagok:
 - biodízel
 - biogázolaj
 - növényolajok,
 - bioolajok,
 - nehezebb alkoholok, stb.

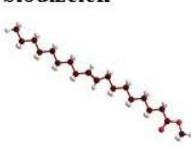
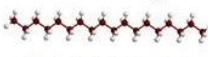
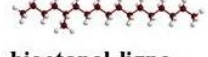
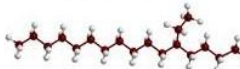
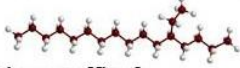
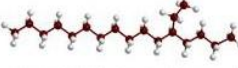
A hagyományos (kőolajalapú) dízelgázolajok világméretben elterjedt előállítás és bevált felhasználása egyértelműsíti, hogy a Diesel-motorok hajtására az alternatív motorhajtóanyagok közül a legkedvezőbbek (legelőnyösebbek) a cseppfolyós halmazállapotúak. Ennek főbb okai a következők [13]:

- meglévő és biztonságos infrastruktúra,
- széleskörű tapasztalat minden fontos területen,
- gépjárművek meglévő és bevált hajtóanyagrendszere,
- biztonság,
- nem szükséges a vevők (felhasználók) szokásainak megváltoztatása,
- gazdaságos ellátáslánc, stb.

Könnyen belátható, hogy Diesel-motorok működtetésére alkalmas hajtóanyagok közül nagy energiatartalmuk és a motorban való alkalmasságuk (pl. nagy cetánszám), továbbá a tökéletest a legjobban megközelítő égés, a legkisebb széntartalmú (CO_2 , CO) kibocsátás alapján a nagy hidrogéntartalmú anyagok a legelőnyösebbek [14].

A biohajtóanyagoknak négy generációját különböztetjük meg, azonban fontos, hogy az egyes generációkban elsősorban nem az anyagok kémiai jellegében, inkább az alapanyagokban és az előállítás módjában, valamint felismerésük és alkalmazásba vételük idejében van eltérés [15].

Napjainkban főként az első, esetleg második generációs biomotorhajtóanyagok használata terjedt el (2. ábra) [16]. Otto-motorok esetén a bioetanol, Diesel-motorokban a biodízel és a biogázolaj, sugárhajtóműveknél a bioJET.

GENERÁCIÓ			
első	második	harmadik	negyedik
• bioetanol  • növényolajok  • biodízelek  • előzőek + kőolaj alapú hajtóanyagok elegyei	• biogázolajok (trigliceridek hidrogénezése és izomerizálása)   • bioetanol ligno-cellulózból • biobutanol  • biokomponensek molekula-alkotóként • biometán (biogáz) 	• szintetikus bio-motorhajtóanyagok szintézisgázból  • szintetikus benzin és gázolaj lepárlási bio-olajok hidrokrakkolása  • bio-paraffinok szénhidrátokból  • dimetil-éter (DME) 	• biohidrogén  • szintetikus biometán  • biometanol  • bio elektromos áram (közvetett módon energia-telepekhez) • még nem ismertek

2. ábra
Alternatív motorhajtóanyagok generációi

Az első generációs motorhajtóanyagok alapanyagául főként élelmiszeripari célra termesztett növények és gabonafélék szolgálnak (pl.: repce, búza, kukorica, szója, stb.). Ezekből keményítőt, cukrot illetve növényi olajat állítanak elő, majd különböző eljárások útján gyártják a bioüzemanyagot. Az első generációs bio-motorhajtóanyagok legnagyobb hátránya, hogy a termesztett növények üzemanyagcélú felhasználása számos etikai és gazdaságpolitikai kérdést vet fel a folyamatosan növekvő népesség, az elsivatagosodás és az urbanizáció tükrében [17].

A második generációs bio-motorhajtóanyagok kiküszöbölik az első generációs problémákat, hiszen ezek alapanyagát nem-élelmiszer-célú növények, valamint mezőgazdasági, élelmiszeripari hulladékok képezik (pl.: olajpálma, használt sütőolaj). Nagyobb energiahozamuk miatt napjainkban az első generációs hajtóanyagok mellett a második generációs bioüzemanyagok felhasználását igyekeznek támogatni és növelni azok eladásra szánt mennyiségét [17].

3 Diesel-motorokban alkalmazható különböző alternatív motorhajtóanyagok jellemzése

3.1 Első generációs hajtóanyagok

Növényolajok

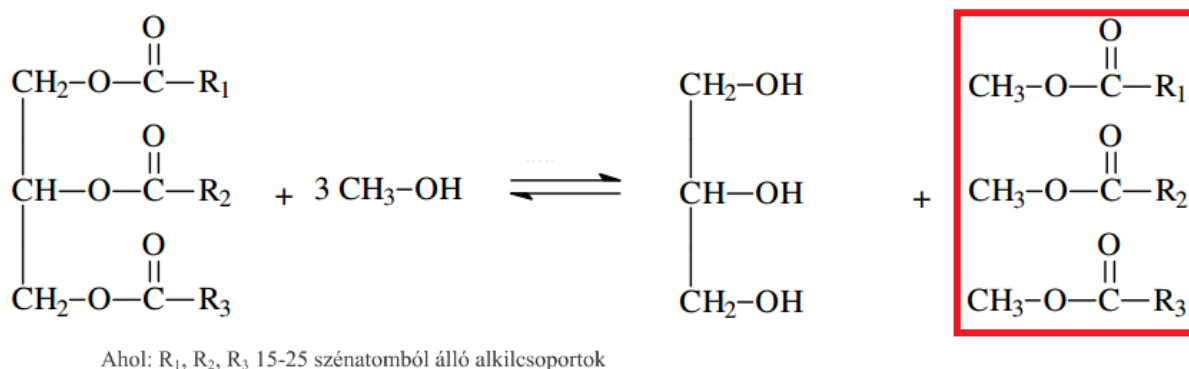
A növényolajok az olajos magvakból, általában sajtolás útján kinyert olajok. Kedvező lehetőséget nyújtanak motorhajtóanyagokként vagy közvetlen tüzeléssel való hasznosításra, mivel üzemanyagként megújuló energiaforrásoknak tekinthetők. A növényolaj előállításához leginkább használt növények a repce, napraforgó, len, kukorica, oliva, szója, mogoró, pálma és a kókusz [18].

A növényolaj két formában is hasznosítható motorhajtóanyagként. Egyrészt hidegen vagy melegen sajtolt formában, átalakítás nélkül, közvetlenül az arra eredetileg is alkalmas vagy átalakított Diesel-motorokban felhasználva, másrészt módosított formában, amikor a növényolajat kémiaiilag alakítják át a Diesel-motorok optimális működése érdekében [18].

Az első esetben a megtisztított, szűrt vagy ülepített növényolajat vagy már egyszer-többször felhasznált (használt sütőolajok) olajakat hasznosíthatjuk a motorban, bár ilyen alkalmazást csak a régebbi típusú, robosztus motorok „tűrnek el” károsodás nélkül. A korszerűbb kompressziógyújtású Diesel-motorokat az átalakítás nélküli növényolajok alkalmazása károsítja. Ezeknél a motoroknál legfeljebb csak a biodízel használható üzemanyagként [19].

Biodízelek

Biodízelnak neveznek tágabb értelemben minden, a Diesel-motorok működtetésére felhasználható növényolajat és természetes zsírt vagy azok valamilyen származékát, míg szűkebb értelemben csak ezek átészterezett származékait [12]. Átészterezés során a triglicerid-molekulák egyértékű alkoholokkal (pl.: metanollal) reagálnak. A keletkező termékelegy alkil-észter molekulákból (3. ábra) áll. Ez maga a biodízel. Melléktermékként glicerint keletkezik.



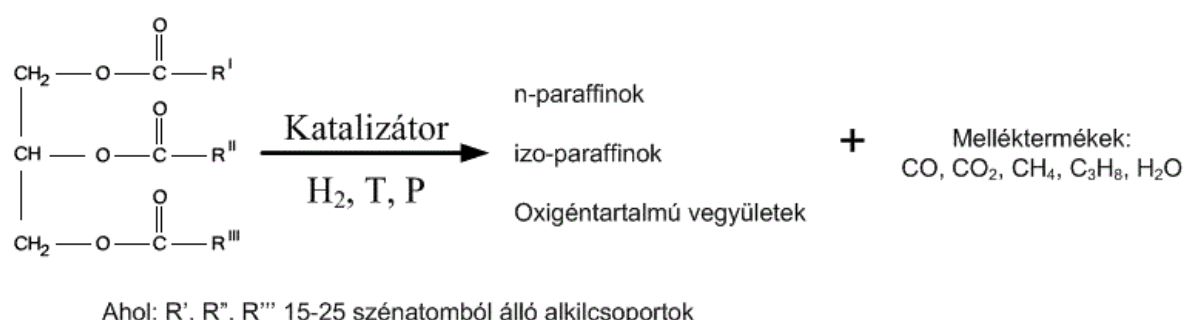
3. ábra
Biodízel előállításának egyszerűsített folyamata

3.2 Második generációs hajtóanyagok

Biogázolaj

A biogázolaj megújuló vagy megújítható erőforrásból származó trigliceridek katalizátoron történő speciális hidrokrakkolásával előállított, a gázolaj forrásponttartományába eső izo- és n-paraffinok elegye. A reakcióban (4. ábra) melléktermékként főleg propán, szén-dioxid és víz keletkezik. A főtermék n-paraffinokat általában izomerizáló lépésben izo-paraffinokká alakítják a kedvezőbb alkalmazástechnikai tulajdonságok elérése érdekében [20].

A biogázolaj előnyösebb tulajdonságokkal rendelkezik, mint a biodízel: molekulái nem tartalmaznak kettős kötések, valamint heteroatomokat, ezáltal oxidációs és hőstabilitása jobb. Ezen felül energiatartalma is nagyobb a n- és izoparaffinoknak köszönhetően [21] [22].



4. ábra
Trigliceridek katalitikus hidrogénezése biogázolajjá

Biobutanol

Több eljárás is létezik a biobutanol előállítására. Biobutanolt biomassza fermentálásával állítanak elő az A.B.E eljárás (Acethone, Buthanol, Ethanol fermentation process) keretein belül. A folyamatban baktériumokat, úgynevezett Weizmann-organizmusokat alkalmaznak. A butanol csak melléktermékként keletkezik [23].

Egy másik eljárásban elektro-bioreaktort alkalmaznak, másfajta baktériummal a sikeres fermentáció érdekében [24].

A harmadik esetben pedig algák termelik a biobutanolt napenergia és egyéb tápanyagok hatására. Az eljárás jelenlegi, butanolra nézett hozama alacsony [24].

3.3 Harmadik és negyedik generációs hajtóanyagok

A generációkhoz tartozó alternatív komponensek jelentősége még nem nagy, dolgozatunkban nem teszünk további említést ezen energiaforrásokról.

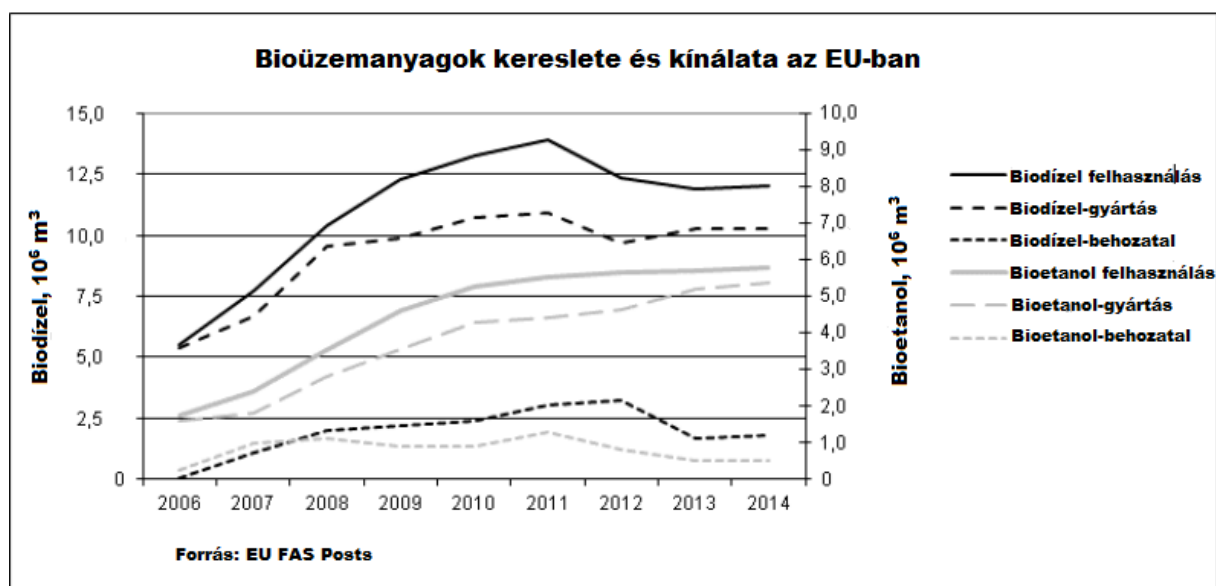
3.4 Következtetések

Napjainkban a gázolajok legnagyobb mennyiségben felhasznált biokomponense a biodízel. Dolgozatunk bevezetésében részletesen kitértünk a hulladék vagy nem élelmiszerszervény alapú biodízelek fontosságára. Különösen fontos ezen üzemanyagok vizsgálata, hiszen gázolajban való alkalmazásukkal elérhető 2020-ra a 10 e% biokomponens-tartalom. Ezért az irodalmi részben továbbiakban a biodízelek felhasználásával, fontosságával, valamint hagyományos és alternatív előállításával foglalkozunk.

4 A biodízelgyártás gazdasági helyzete

A biodízel kereskedelmi előállítását az USA 2001-ben kezdte el. Ekkor 9 millió gallont gyártottak abban az évben, elsősorban szójababolajból. A biodízelgyártás az elmúlt évtizedben – a bioetanol-gyártáshoz hasonlóan – gyorsan növekedett. Olyannyira, hogy 2011-ben már százszor annyit termeltek, mint 2001-ben. Az bioetanol-gyártással ellentétben, a biodízelgyártásnak volt lehetősége a növekedésre a meglévő szabványok és közlekedési eszközök mellett is. 2009-ben a biodízel-felhasználás kevesebb, mint 1 %-át tette ki a gázolaj- és a tüzelőolaj-fogyasztásnak, míg ez a szám 2011-ben már 1,5 %-ra ugrott. Az USA ekkor több biodízelt exportált külföldre, mint amennyit behozott az előző évtizedben [25].

Európában 1992 óta gyártanak biodízelt ipari méretekben, főként az EU szervezeteinek nyomására. Jelenleg közel 40 előállítóüzem működik az Európai Unióban, a legtöbbjük Németországban, Olaszországban, Ausztriában, Franciaországban és Svédországban található [26]. Ezek az üzemek összességében kb. tízezer m³, repceolaj alapú biodízelt állítanak elő évente [27]. A diagramról (5. ábra) leolvasható, hogy Európának közel 2-2,5 millió m³ import-biodízeltre van szüksége évente. Ezen mennyiség 90-95 %-át jelenleg Indonézia és Argentína szolgáltatja Európába. A biodízel-fogyasztás csökkenése miatt jelenleg csökken az import, azonban az előállítási ütem nem változik [28].



5. ábra
Európa biodízel kereslete és kínálata (2006-2014)

Magyarországon a Rossi Biofuel Zrt. gyárt biodízel. A MOL Nyrt. és a Rossi Beteiligungs GmbH. 2006-ban döntött a komáromi biodízelgyártó-üzem megépítéséről annak érdekében, hogy a Magyarországon gyártott gázolaj megfeleljen az Európai Unió Megújuló Energia Direktívájának (RED). Az évi kb. 150 ezer tonna biodízel előállítására alkalmas üzem 2007-ben kezdték építeni, és még abban az évben át is adták. Ezzel a kapacitással a cég Kelet- és Közép-Európa legjelentősebb biodízelgyártó üzemei közé tartozik. A jelenleg 50-60 főt foglalkoztató gyár hozzávetőlegesen 35 millió euróból épült fel [29].

5 A biodízelek jellemzői

Szűkebb értelemben biodízeleknek tekintjük a zsírok és növényi olajok észterszármazékait, melyek alkalmazhatók Diesel-motorok hajtóanyagának keverőkomponenseként. Kémiai értelemben az alapanyagokban található trigliceridek alkoholokkal való átészterezésével keletkező zsírsav-alkil-észterek előállításáról van szó. Kiindulási anyagként az USA-ban főként szója- és napraforgóolajat, Kanadában repce- és fenyőfaolajat, Európában repce- és napraforgóolajat, a déli országokban pedig pálmaolajat használnak fel [30].

A különböző növényi olajok összetevői eredetüktől függetlenül 95-97 %-ban trigliceridek, melyek nagyon hasonló zsírsavkomponenseket tartalmaznak. Az egyes növényi olajok főként az összetétel arányában térnek el egymástól (2. táblázat) [31]. A növényi olajok továbbá tartalmazhatnak szabad zsírsavakat és ezek oxidált származékait, foszfatidokat, vitaminokat, vizet, mono- és diglicerideket, szabad cukrokat, illatanyagokat és egyéb alkotóelemeket is.

2. táblázat
Különböző növényolajok összetétele

Zsír/olaj	Zsírsav*										
	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
Repceolaj	-	-	2-4	2-5	0,2	1-2	10-85**	5-28	4-10	1-9	0,0-60
Napraforgóolaj	-	-	-	4-9	-	3-6	14-98**	0,5-25	0,0-0,3	0,0-1,4	-
Szójaolaj	-	-	0,3	7-11	0-1	3-6	22-34	49-60	2-11	0-10	-
Kókuszolaj	9-19	44-51	13-18	7-10	-	1-4	5-8	1-3	-	-	-
Pálmagolaj	5-11	45-52	14-19	6-9	0-1	1-3	10-18	1-2	-	1-2	-
Pálmaolaj			1-6	32-47	-	1-6	40-52	2-11	-	-	-
Sáfrányolaj	-	-	-	5,2	-	2,2	76,3	16,2	-	-	-
Mogyoróolaj	-	-	0,5	6-11	1-2	3-6	39-66	17-38	-	5-10	-
Gyapotmagolaj	-	-	0-3	17-23	-	1-3	23-41	34-55	-	-	2-3
Kukoricaolaj	-	-	0-2	9-19	1-2	1-4	26-50	34-56	-	-	0-2
Lenmagolaj	-	-	0,2	5-9	-	0-5	9-29	8-29	45-67	-	-
Mustárolaj	-	-	-	3,0	-	1,5	15-60	12	5-10	-	10-60
Tökmagolaj	-	-	-	7-13	-	6-7	24-41	46-67	-	-	-
Olívaolaj	-	-	-	7-16	-	1-3	64-85	4-15	0,5-1	-	-
Faggyú	-	-	2-3	25-30	2-3	21-36	39-42	2	-	0,4-1	0,3
Disznózsír	-	-	1	25-30	2-5	12-16	41-51	4-22	-	-	2-3

* a zsírsavak jelölésében az első szám a szénatomszámot, míg a második a telítetlen kötések számát jelenti

** új növényfajta célirányos nemesítése

Az alapanyag minősége nagymértékben befolyásolja az előállítandó biomotorhajtóanyag tulajdonságait. A kettőskötés jelenléte rontja a termikus és oxidációs stabilitást. Az észtercsoport hidrolízisre való hajlama miatt alkoholok és savak keletkezhetnek, melyek korróziót okozhatnak a motorban, különösen az üzemanyag-ellátórendszerben, valamint megrongálhatják a tömítéseket is [32].

A biodízel hátrányai mellett az előnyei is jelentősek. Ezek közé tartozik, hogy a hagyományos kompresszió-gyújtású haszonjárművek Diesel-motorjait nem, vagy csak igen kis mértékben kell módosítani, miközben a motor hatásfoka gyakorlatilag nem változik, a teljesítménye közel azonos marad. Ezen kívül komolyabb élettani hatása sincs, nem mérgező, gyakorlatilag kén- és aromásmentes, biológiailag lebomló vegyületeket tartalmaz. A biodízel mind önmagában, mind a kereskedelmi dízelgázolajjal elegyítve felhasználható motorhajtóanyagként. Nem tartalmaz illékony vegyületeket. Néhány százalékos bekeverési koncentrációban gyakorlatilag nem változtatja meg a gázolajok minőségét. Lobbanáspontja magas ($> 101\text{ }^{\circ}\text{C}$), könnyen és biztonságosan kezelhető. Biodízelek alkalmazása esetén a kipufogógáz kénvegyület-koncentrációja nagyon kicsi, valamint haszongépjárművek esetében kisebb szénhidrogén- korom- és finomrészcseke-emisszió, személygépjárműveknél csökkentett részecske-emisszió tapasztalható [33] [46].

Magyarországon a biodízel minőségi követelményeit az MSZ EN 14214:2013 szabvány határozza meg (1. melléklet) [34]. A legtöbb szabályozott jellemző megtalálható a gázolaj szabványban is, ellenben néhány tulajdonsággal:

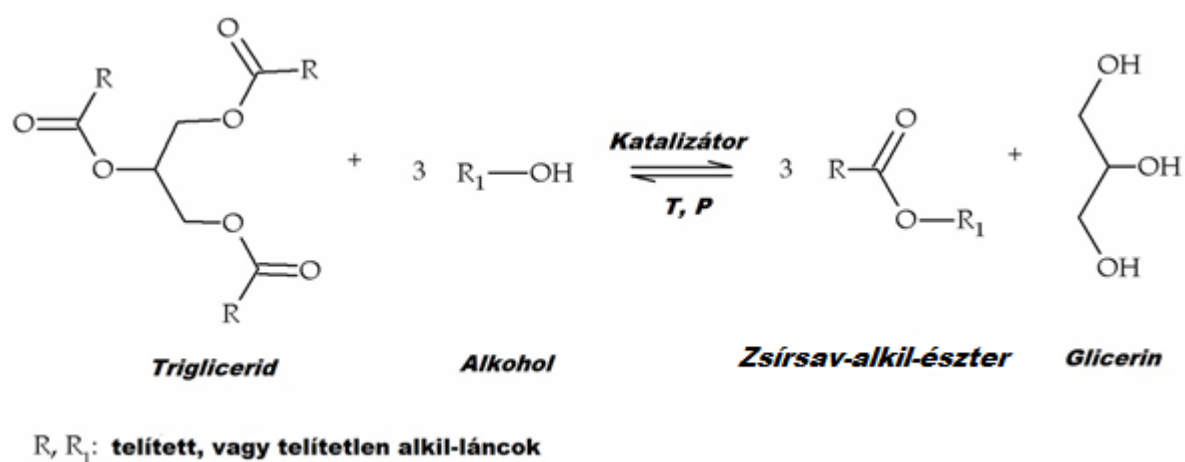
- savszám, jódszám,
- mono-, di- és triglicerid-tartalom,
- fém- és foszfortartalom, stb.

A biodízel szabadzsírsav-tartalmát (FFA) a savszámmal jellemzik. Ezen értéknek alacsonynak kell lennie az üzemanyagban, hiszen a savak korróziót okozhatnak a motorban. Az át nem alakult mono-, di- és trigliceridek rontják a biodízel hidegoldali tulajdonságait [33/b].

Csak akkor alkalmazható motorhajtóanyagként a biodízel, ha a vonatkozó szabvány minden előírását kielégíti.

6 A biodízel előállítása

Biodízel előállítását hagyományosan lúgkatalizált homogén átészterezéssel végzik. Az alkohollal történő átészterezés során zsírsav-alkil-észterek keletkeznek, melléktermék (glicerín) képződése közben (6. ábra). Az egyensúlyi reakcióban alkoholfelesleg alkalmazása szükséges a kívánt konverzió elérése érdekében.



6. ábra
Triglicerid-molekula átészterezése biodízellé

Alkoholként főleg első- vagy másodrendű, egyértékű, 1-8 szénatomszámú alkoholokat alkalmaznak: metanol, etanol, propanol, butanol és pentanol. Leggyakrabban metanolt vagy etanolt használnak, különösen az előbbi terjedt el alacsony ára és jó fizikai, kémiai tulajdonságai miatt (rövidebb szénlánc, polaritás, stb.). A metanol könnyen reagál trigliceridekkel és jól oldja a nátrium-hidroxidot (NaOH) [35].

A termék előállítása során először a reaktorban folyamatos kevertetés mellett 60-70 °C-ra előmelegítik az alapanyagot. Eközben az alapanyaghoz viszonyítva 0,5-1 m/m% vízmentes lúgkatalizátort feloldanak 10-15 m/m% metanolban, majd folyamatos kevertetés és fűtés mellett hozzáadják az olajos fázishoz. A reakció 30-45 perc alatt lejátsszódik. Ezt követően hagyják a fázisokat szétülepedni. A felső fázis tartalmazza az észtert, az alsó a glicerint, a katalizátort és a szennyezőket. Az észterfázist vízzel mossák, a glicerines fázisban lévő metanolt, katalizátort és szabadzsírsavakat egy vagy két lépésben választják el a szükséges tisztaságtól függően. A desztilláció során visszanyerik a feleslegben alkalmazott alkoholmennyiséget és recirkuláltatják [36].

Az átészterezési reakciót befolyásoló főbb műveleti paraméterek a következők [36]:

Alkohol/olaj molarány: a sztöchiometrikus alkohol/olaj molarány 3:1, azonban ahhoz, hogy az egyensúlyi reakcióban kedvezőbb termékkoncentrációt érjenek el jelentős alkoholfeleslegre van szükség. A 6:1 alkohol/olaj arány már biztosítja a maximális (~98%) észterhozamot. Az alacsonyabb alkoholfelesleg megnöveli a reakcióidőt, a magasabb növeli ugyan az termékhozamot, de megnehezíti a szeparációs lépést. Az optimális alkohol/olaj arány ugyanakkor függ az alapanyag minőségétől is.

Katalizátor: a bázikus katalizátorok közé az alábbi komponensek tartoznak: nátrium-hidroxid, kálium-hidroxid, karbonátok, valamint nátrium és kálium különböző alkoholátjai (nátrium-metilát, nátrium-etilát, stb.) [35]. Leggyakrabban NaOH-ot, KOH-ot, illetve kálium- és nátrium-metilátot használnak katalizátorként a folyamatban, mivel segítségükkel sokkal nagyobb reakciósebesség érhető el, mint savkatalizátorokkal. A katalizátorkoncentráció 0,5-1% között változik, mivel az ennél nagyobb koncentráció nem eredményez jobb konverziót, viszont növeli a költségeket és a szeparációs lépés összetettségét.

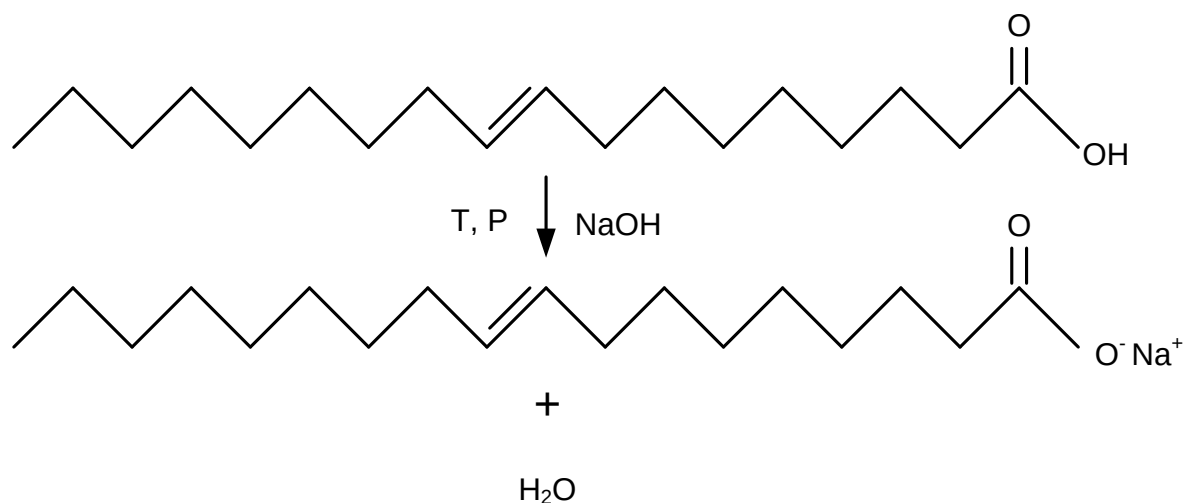
Hőmérséklet: az átészterezési reakció nagymértékben függ a hőmérséklettől. A reakciót általában a metanol forráspontjához közeli hőmérsékleten játszadják le atmoszférikus nyomáson.

Kevertetés: a megfelelő kevertetés a fázisok elegyítéséhez elengedhetetlen. A katalizátor és az alapanyag homogenizálásához általában 5-10 perces kevertetés elegendő a nagy konverzió elérése érdekében.

Alapanyagtisztaság: a növényi olajok szennyezői is hatással vannak a reakció lefutására, ezért az alapanyagot a reaktorba töltés előtt szűrik. A báziskatalizált átészterezés során fontos az alapanyagok vízmentessége, mivel a víz hozzájárul a szappanképződéshez. A szappan keletkezése csökkenti az észterhozamot, valamint megnehezíti az észterek és a glicerin elválasztását, növeli a viszkozitást és gélesedést (eltömődést) okozhat [35].

Nagy szabadzsírsav-tartalmú alapanyag esetén a savas észterezés ajánlott, mert így elkerülhető a lúgkatalizátor mellett tapasztalható szappanképződés (7. ábra). A szappan szennyezi a terméket, csökkenti annak hozamát és megnehezíti a biodizel glicerintől való

elválasztását. Savkatalizált reakciókban kénsavat, szulfonsavat vagy nagyon ritkán sósavat használnak [37].



7. ábra
A szappanképződés folyamata

A báziskatalizált átészterezés viszont gyorsabb, mint a savkatalizált, így annak alkalmazása terjedt el leginkább. Ezen kívül a savkatalizátor használata korróziót okozhat a reaktorkörben, környezetre káros és csak magasabb hőmérsékleten aktív, ami gazdaságtalan. Azonban az utóbbi negatívum kompenzálható, hiszen olcsóbb alapanyagot – magasabb szabadzsírsav-tartalmút – is fel lehet savkatalizátor segítségével dolgozni [38].

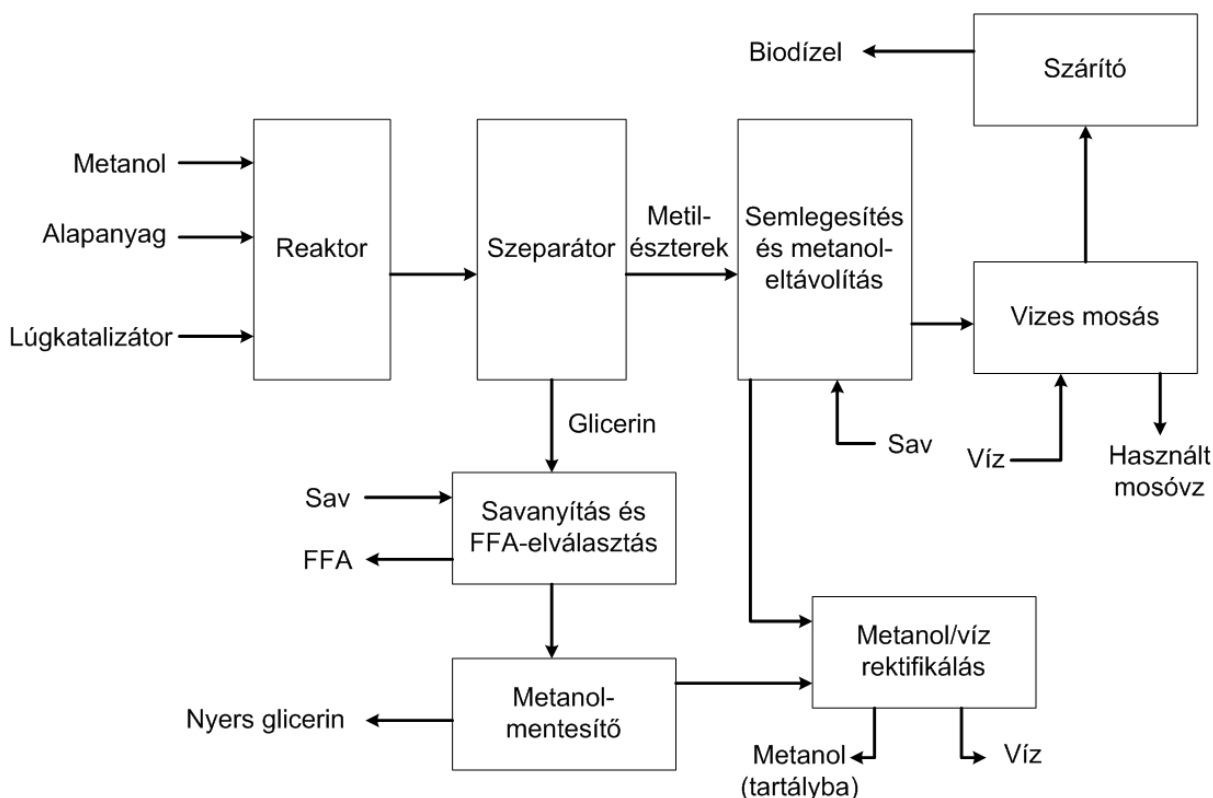
A hagyományos (lúgos) átészterezés folyamata (8. ábra) során az alapanyagot, a metanolt és a katalizátort külön áramként bevezetik a reaktorba, majd ott 60 °C-on, kb. 1 óra alatt lejátszódik a kívánt reakció. A kisebb kapacitású biodízelgyártó-üzemek gyakran használnak szakaszos reaktort, azonban a nagyobb kapacitásúak folyamatosan kevert üstreaktorokat vagy csőreaktorokat alkalmaznak. A reakciót időnként két lépésben játszadják le a megfelelő konverzió elérése érdekében. Az első lépésben a szükséges katalizátor- és metanol-mennyiség 80 %-át adják az első üstreaktorban lévő alapanyaghoz, majd a keletkező termékelegyből eltávolítják a melléktermékként keletkezett glicerint. A szeparációs lépés után a glicerintől megtisztított elegyet bevezetik a második üstreaktorba, ahol a maradék metanolt és katalizátort (20 %) is hozzáadják. Ezzel az eljárással biztosítható a nagy konverzió és a metanollal való takarékoskodás.

A főleg észtereket tartalmazó termékáramból újabb szeparációs lépés során eltávolítják a glicerint. Az elválasztás megkönnyítése érdekében vizet adnak az elegyhez.

A termékelegyet savval semlegesítik, vízzel mossák, majd szárítják. A semlegesítés célja, hogy minimálisra csökkentsék az emulzióképződés lehetőségét a vizes mosás alatt. A vizes mosás során eltávolítják a biodízelből a maradék katalizátort, a keletkező szappanokat, a metanolt és a glicerinnymokat.

A szeparátort elhagyó glicerináram csupán kb. 50 % glicerint tartalmaz; a másik 50 %-a felesleges metanolt, katalizátort, valamint szappanokat tartalmaz. Ilyen formában a glicerint veszélyes hulladékként kell kezelni. A cél, hogy piacon értékesíthető, jó minőségű glicerint állítsanak elő. Ezért először valamilyen sav alkalmazásával a szappantartalmat szabadzsírsavvá és sókká alakítják. A szabadzsírsavak nem oldódnak gliceriben, így elválasztásuk nem okoz komolyabb gondot. A sók kicsapódhatnak a gliceriből, és felhasználhatók műtrágyaként.

Ezen lépés után a glicerintől vákuumdesztillációval vagy evaporációval, esetleg ioncserélő gyanta-segítségével elválasztják a metanolt. Az így kapott glicerín > 99,5 %-os tisztaságú és értékesíthető minőségű [39].



8. ábra
A hagyományos biodízelgyártás folyamata

7 Alternatív eljárások nagy FFA-tartalmú alapanyagok esetén

A nagy szabadzsírsav-tartalmú növényi olajok és zsírok napjainkban a biodízelgyártás kedvelt alapanyagai kedvező árak miatt. A fogyasztásra alkalmatlan, nyers növényolajok és a használt sütőolajok FFA-koncentrációja általában meghaladja a 2%-ot, míg az állati zsíroké 5-30% is lehet. Néhány rossz minőségű alapanyag (pl.: savas maradék olajok) akár 100 % FFA-t is tartalmazhat [36].

A bázikus katalizátorok a nagy FFA-tartalmú alapanyagokkal szappanok és víz képződése mellett reagálnak. Von Gerpen kutatásai szerint báziskatalizátorokat 5 % vagy annál kevesebb szabad zsírsavat tartalmazó alapanyag esetén lehet használni, ügyelve arra, hogy a szappanképződés következtében fogyó katalizátormennyiséget pótolják. Amennyiben az alapanyag ennél több FFA-t tartalmaz, a keletkező szappan – mint felületaktív anyag – meggátolja a metil-észterek glicerintől való szeparációját és a vizes tisztítás során emulzió képződik [36].

A magas szabadzsírsav-tartalmú alapanyagok feldolgozására számos lehetőség nyílik. Megkülönböztetünk egylépéses és kétlépéses technológiákat attól függően, hogy a szabad zsírsavak észterezése a trigliceridek átészterezésével egy időben, vagy egymást követően történik.

7.1 Egylépéses savas észterezés, illetve átészterezés

A trigliceridek átészterezése és az FFA-tartalom észterezése egy lépésben megvalósítható savas katalizátorok alkalmazásával. Az általában kénsav- vagy szulfonsav-katalizált reakciók észterhozama kiemelkedően jó, azonban a folyamat nagyon lassú, általában több, mint egy napot vesz igénybe. Freedman és Pryde kísérletei alapján 1 mol% kénsav és 30:1 alkohol/alapanyag molarány mellett 50 óra alatt 65 °C-on 99 %-os konverzió érhető el [40].

Bár a nagy alkoholfelesleg alkalmazása növeli a konverziót, nehézségeket okoz a glicerines fázis elválasztásakor. J.M. Marchetti és munkatársai tanulmánya szerint az alkohol/alapanyag aránynak optimuma van, ami 10 % FFA tartalmú alapanyag esetén körülbelül 6:1 aránnak adódik. A nagyobb molarány lassabb reakciót és nagyobb hozamot, a

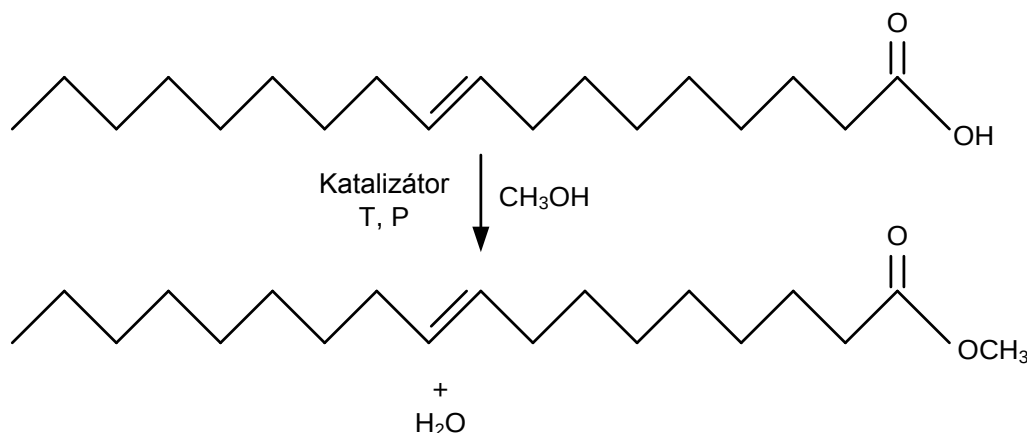
kisebb molarány gyorsabb reakciót, de kisebb hozamot eredményez [41]. Ezt figyelembe véve a különböző FFA-tartalmú alapanyagok esetén kísérletileg meghatározható a megfelelő alkohommennyiség. A savkatalizált reakciók általános műveleti paraméterei:

- Alkohol/olaj molarány → 6:1
- Kénsav → 1-3 w/w%
- Hőmérséklet → 60 °C
- Reakcióidő → 24-50 óra

7.2 Kétlépéses sav-, illetve báziskatalizált biodízelgyártás

A kétlépéses biodízelgyártást az egylépéses eljárás hosszú reakcióidejének kiküszöbölésére fejlesztették ki.

A 20-50 % FFA-t tartalmazó alapanyagok feldolgozásának kedvelt módja a sav-, majd báziskatalitikus lépést tartalmazó (kétlépéses) technológia. Első lépésben a szabad zsírsavakat észterezik savkatalizátor jelenlétében (9. ábra), csökkentve ezzel az alapanyag FFA-tartalmát. Ez a lépés az általános savkatalizált folyamatokhoz képest jóval kevesebb időt vesz igénybe, kb. 10-30 percet. Az így kapott terméket, mely észtereket és triglicerideket tartalmaz, a második lépésben báziskatalitikus rendszerben átészterezik. Ramadhas és munkatársai tanulmánya alapján az észterezés során a maximális konverzió eléréséhez 6:1 metanol/alapanyag arány és 0,5 % v/v kénsav szükséges. A báziskatalizált átészterezés esetében pedig 9:1 metanol/olaj arányt és 0,5 % w/w NaOH-t használtak a maximális hozam eléréséhez [36].



9. ábra
Szabadzsírsavak észterezése metanollal

7.3 További kétlépéses eljárások

A nagy FFA-koncentrációjú alapanyagok feldolgozása lehetséges olyan kétlépéses technológiák alkalmazásával is, melyek első lépéseként a szabad zsírsavak mennyiségét valamilyen elválasztási művelettel (vákuumdesztilláció, szuperkritikus extrakció, membránszeparáció, oldószeres extrakció) csökkentik.

Maximum 10-15 % FFA tartalmú alapanyag esetén a szabad-zsírsavak elválasztásának egyik hagyományos módja a vákuumdesztilláció. Vákuum alkalmazása a szabad-zsírsavak magas forráspontja és hőérzékenysége miatt elengedhetetlen. Az alacsony hőmérsékleten és minél rövidebb tartózkodási időn kívül vízgőz bevezetésével is javítható az elválasztás hatékonysága. A sztrippelés ugyanis csökkenti a szabad-zsírsavak parciális nyomását és a hőmérsékletet, így hozzájárul az FFA degradáció minimalizálásához [42]. Xingzhong Yuan és munkatársai tanulmányában a használt repceolaj biodízel-előállítás-célú előkészítése vákuumdesztillációval történt. Ennek során a 220 °C-ra melegített alapanyagot 4 % gőzzel folyamatos áramban vezették a desztilláló készülékbe a vákuumot 5 Hgmm értéken tartva [43].

A szén-dioxiddal végzett szuperkritikus extrakció viszonylag alacsony hőmérsékleten, nagy szelektivitással és kis alapanyag-vesztéssel működtethető, azonban rendkívül drága, így csak olyan alapanyagok esetén alkalmazzák, ahol az extrahált olajnak szigorú tisztasági és minőségi követelményeknek kell megfelelni.

A membránnal történő elválasztás molekulaméret-különbségen alapul. Előnye, hogy szobahőmérsékleten, kis energiafelhasználással, valamint hozzáadott kémiai vegyületek nélkül megvalósítható, továbbá képes az értékes komponensek, tápanyagok visszatartására. A technológia korlátja, hogy a trigliceridek, valamint a szabad zsírsavak alakja és mérete hasonló, így elválasztásuk nehéz, a művelethez nem állnak rendelkezésre kellően szelektív membránok.

Különleges jelentősége van az oldószeres extrakciónak könnyű alkalmazhatósága és a minimális hulladékképződés miatt. A technológia alapja a szabad zsírsavak és a trigliceridek különböző oldhatósága az extrahálószerben. A folyamat atmoszférikus nyomáson és szobahőmérsékleten lejátszatható, így energiatakarékos, valamint nem keletkeznek melléktermékek és az alapanyagvesztés is elhanyagolható. A technológia további előnye, hogy a csökkentett savtartalmú alapanyag és a kiextrahált szabad-zsírsavak extrahálószerrel való elválasztása egyszerű az oldószer trigliceridektől és zsírsavaktól való eltérő forráspontja miatt. A szeparáció általában 80 °C alatti desztillációval megvalósítható, enyhe vákuum

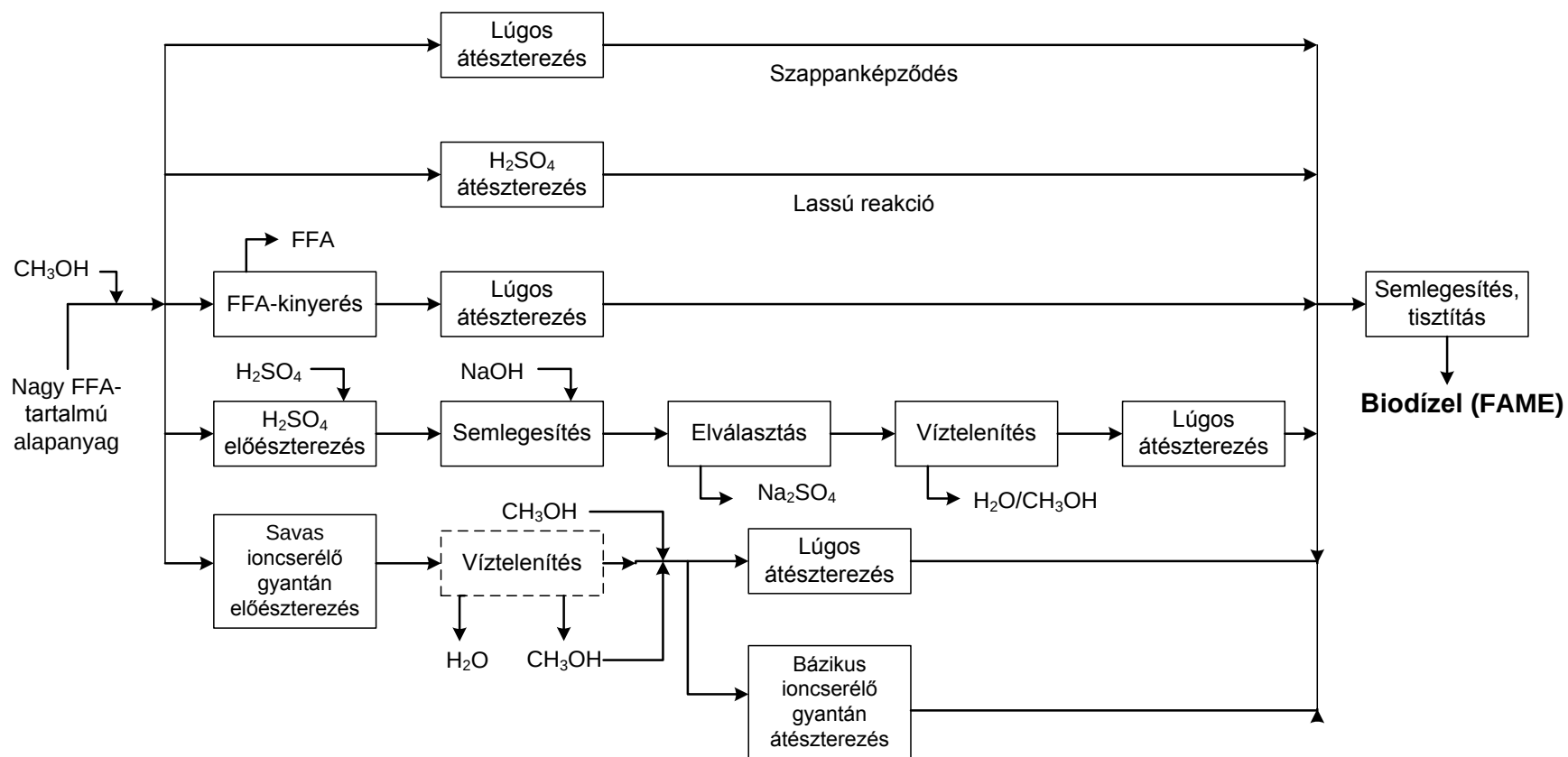
alkalmazásával akár 55 °C-ra is csökkenthető. Oldószerként leggyakrabban metanol, etanol, n- vagy i-propanol, butanol, aceton, illetve poliolok használhatók vízmentes állapotban vagy vizes oldatként. Szelektivitásuk és elválaszthatóságuk, valamint a keletkező alapanyagvesztés nagyjában függ a választott növényolajtól és annak savasságától. Számos tanulmány készült különböző FFA-tartalmú alapanyagok más-más oldószerrel, különböző műveleti paraméterek mellett lejáratosított extrakciójával kapcsolatban. Ezek jól mutatják a technológiában rejlő potenciált, azonban általános műveleti paraméterek nem állapíthatók meg, mivel a folyamat rendkívül alapanyagspecifikus [44] [45].

Mint már említettük, a hagyományos biodízelgyártás során drága, jó minőségű, kis szabadzsírsav-tartalmú alapanyagokat dolgoznak fel homogén báziskatalízis segítségével, melyben valamilyen lúg a katalizátor. Emellett homogén savkatalízist alkalmazva is elő lehet állítani biodízelt a szabadzsírsavak észterezésével, majd a trigliceridek átészterezésével. Azonban ez jóval időigényesebb folyamat, mint a homogén báziskatalízis. Hátránya még, hogy a katalizátorként alkalmazott savak nagyon korrozívak és alkalmazásukkor magasabb hőmérséklet szükséges.

7.4 Kétlépéses biodízel-előállítás ioncserélő-gyanta katalizátorral

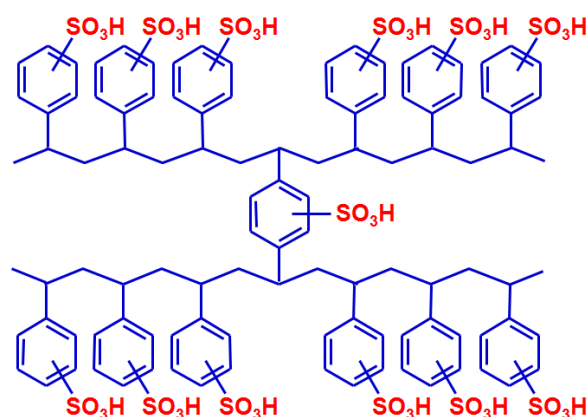
Manapság egyre nagyobb figyelmet kapnak az olyan módszerek, melyekben olcsó és emberi fogyasztásra alkalmatlan, nagy szabadzsírsav-tartalmú olajokat, zsírokat dolgoznak fel értékes és jó minőségű biodízel (10. ábra), valamint glicerint előállítása érdekében [46]. Ilyen eljárások közé tartoznak a heterogén szilárd savas katalizátort bázikus katalizátorokkal kombinálva alkalmazó eljárások. Ezek nagy előnye, hogy alkalmazásuk környezetbarát és segítségükkel megelőzhető a korrózió, valamint megkönnyíthető a termékszepeparáció [38] [46].

Az olcsó alapanyagból történő biodízelgyártás szempontjából az egyik legkézenfekvőbb, legegyszerűbb megoldás az ioncserélő-gyanták – mint katalizátorok – használata. A kationcserélő-gyantáknak a szabadzsírsavak észterezésében van szerepük, melyet követhet a trigliceridek klasszikus, homogénkatalitikus, lúgos átészterezése vagy ennek helyettesítésére szolgáló bázikus, anioncserélő gyantán történő feldolgozása.



10. ábra
Nagy FFA tartalmú alapanyagok főbb feldolgozási lehetőségei

A hagyományos ioncserélő gyanták vázát divinil-benzol – sztirol kopolimer alkotja, melyen savas vagy bázikus csoportok helyezkednek el (11. ábra) [38].



11. ábra
Sztirol - divinil-benzol kopolimer szerkezete szulfonsav csoportokkal

A különböző gyanták eltérő tulajdonságait az évek során sok tanulmányban vizsgálták kutatók és gyártók egyaránt. A szakirodalmakban találunk kísérleti eredményeket a szabadzsírsavak előészterezésével és a komplett biodízelgyártási folyamattal kapcsolatban is.

7.4.1 Újabb kutatási eredmények

Törökországban az ankarai Gazi Egyetem kutatói a nagy szabadzsírsav-tartalmú használt sütóolaj FFA-tartalmának előészterezését tanulmányozták különböző ioncserélő-gyanták esetében 50-60 °C között. Kísérleteikben a gyanták aktivitását, valamint a katalizátormennyiség reakcióra (FFA-konverzióra) gyakorolt hatását vizsgálták [38].

Négyféle, erősen savas kationcserélő-gyantát hasonlítottak össze. A funkciós csoport mind a négy gyanta esetében szulfonsav volt.

A nedves formában forgalomba hozott Amberlyst-15, Amberlyst-16, Amberlyst-35 és Dowex HCR-W2 gyantákat 12 órára szárítószekrénybe tették. A kiszáritott katalizátorokat 110, majd 105 °C-on metanollal mosták a kellő duzzadási fok és aktivitás elérése érdekében.

Az észterezési reakciót egy liter térfogatú, háromnyakú lombikban folytatták le, melyet refluxkondenzátorral is elláttak az alkohol eltávozásának megakadályozása érdekében. A hőmérsékletet – a reakció folyamán – állandó értéken tartották hőmérséklet szabályozóval ellátott vízfürdő segítségével. Az elegy kevertetését mágneses keverő alkalmazásával biztosították.

A reakció folyamán az alábbi paramétereket állították be:

- katalizátormennyiség (1 vagy 2 % az alapanyag tömegére vonatkoztatva)
- hőmérséklet (50 és 60 °C között, 2 °C-os lépésközzel felfelé haladva)
- metanolmennyiség (20 V/V % az alapanyag térfogatához viszonyítva)

Mintákat 3, 5 illetve 10 percenként, majd a 10 perces mintavétel után 20 percenként vettek. Egy-egy minta tömege 10 g volt. A konverzió megállapítására sztenderd titrálási metódust alkalmaztak: bizonyos mennyiségű mintát dietil-éter és tiszta etanol elegyében feloldottak, fenolftalein indikátort adtak hozzá és 0,01 N NaOH-oldattal megtitrálták. A kapott eredmények birtokában kiszámolták a minta savasságát:

$$A = \frac{C_{NaOH} \cdot V_{NaOH} \cdot M \cdot W_{olajsav}}{m_{minta} \cdot 1000} \cdot 100$$

ahol: M – NaOH molekulatömege, [g/mol]

$W_{olajsav}$ – Olajsavra vonatkoztatott referencia-érték, [-]

Az FFA-konverziót az alábbi képlettel határozták meg:

$$\text{FFA-konverzió} = \frac{A_i - A_t}{A_i} \cdot 100$$

ahol: i – minta kezdeti savassága

t – bizonyos idő után vett minta savassága

A kísérletsorozat végeztével azt tapasztalták, hogy a magasabb hőmérséklet és a nagyobb katalizátormennyiség hatására nőtt az FFA-konverzió. A gyanták aktivitási sorrendje a következőképpen alakult:

Amberlyst-15 > Amberlyst-35 > Amberlyst-16 > Dowex HCR-W2

Megállapították, hogy a sorrend alakulása kapcsolatban áll a BET-felület nagyságával és a pórusok átlagos átmérőjével.

Egy 2011-ben megjelent tudományos cikk szerint [47] a tokiói Doshisha Egyetem kutatói kétféle, eltérő szerkezetű, szulfonsav-csoportot tartalmazó savas kationcserélő gyantán vizsgálták a különböző szabadzsírsav-tartalmú alapanyagok metanollal való észterezését. Mindkét eltérő típusú gyanta váza sztirol – divinil-benzol kopolimer volt. A szulfonsav funkciós csoporttal rendelkező gyanták két típusát különböztetjük meg azok szövetstruktúrája alapján: geluláris és makroretikuláris vagy más néven makropórusos. Geluláris szerkezetű gyanták esetén a vázat alkotó kopolimer térhálósodási foka kisebb, mint a makroretikuláris gyantáké. Ezen ok miatt az ilyen típusú gyanták jobban duzzadnak poláris folyadékokban (pl.: metanolban), ezért ezeket gyakrabban használják savas katalízisben.

A makroretikuláris szerkezetű ioncserélő-gyanták mezopórusos mátrixa több keresztkötést tartalmaz, ezért kevésbé duzzad a poláros folyadékokban, viszont a nempoláros folyadékok diffúziója gyorsabb a tágabb pórusok miatt.

Ipari felhasználhatóság szempontjából a sztirol – divinil-benzol kopolimerből álló gyantamátrixot 0,5 – 1 mm átmérőjű gömböcskékké alakítják, megkönnyítve ezzel reaktorba töltésüket.

Kísérleteik során a makroretikuláris és a geluláris gyanták különböző alakjainak aktivitását vizsgálták. Kétféle alakot tanulmányoztak gyantatípusonként: szokásos gömb alak, valamint ezek örvölt, porformájú változata. Céljuk a különböző típusú és formájú gyanták belső anyagtranszportjának vizsgálata volt.

Geluláris gyantaként nedves formában forgalomba hozott Amberlyst-31, makroretikuláris gyantaként pedig száraz formájú Amberlyst-15 fantázianevű gyantát használtak.

A gyantákkal az alábbi előkezelő műveleteket végezték el:

- Megmérték a kapacitásukat: 0,2 g gyantát 0,1 M NaOH-oldatba tettek a savas helyek semlegesítése céljából, majd a felesleges NaOH-t visszatitrálták 0,1 M HCl-oldattal. A fogyott reagens-mennyiség alapján kiszámították a gyanták savasságát.
- Metanolos mosás: A katalizátorokat egy arra alkalmas üvegedényben metanollal mosták (metanol/katalizátor = 5:1 V/V %). A nedves formában lévő geluláris gyanta esetén a víztartalom eltávolítható volt.
- Szárítás: a gyantákat 24 órán keresztül, 100 °C-on szárítószekrényben szárították.
- Porítás: a katalizátorok egy részét külön-külön achát mozsárba tették és összeztúzták. A keletkezett porokat 0,1 mm-es szitán átszitálták, majd a finom részt metanolban diszpergáltatták.

A reakciók lejátszódása után azt tapasztalták, hogy a kis FFA-tartalmú alapanyagok esetében a szabadzsírsavak észterezése gyorsabban lejátszódott a makroretikuláris gyantán, viszont a magas FFA-tartalom esetén a geluláris gyanták voltak az aktívabbak (3. táblázat).

3. táblázat
FFA-konverziók alakulása a kísérletek során

Gyantamátrix típusa	Forma	Konverzió, %		
		0,5 óra után	1 óra után	1,5 óra után
Geluláris	Gömbalak	49,2	69,2	82,1
	Porforma, <0,1 mm	77,5	95,4	98,9
Makroretikuláris	Gömbalak	31,8	54,3	69,1
	Porforma, <0,1 mm	37,8	59,3	74,0

Megállapították, hogy a geluláris ioncserélő gyanták alkalmasabbak szabadzsírsavak észterezésére, mint a makroretikuláris gyanták.

Ugyancsak 2011-ben a Tohoku Egyetem kutatói, Kitakawa és társai nyers jatropha olaj felhasználásával állított elő jó minőségű biodízelt és glicerint [48].

A jatropha, mint növény (latin nevén *Jatropha curcas* L.) szubtrópusi éghajlaton nő. Ellenáll a hosszú aszályoknak és alacsony termőképességű talajban is képes megélni. Magjai mérgezőek és emberi fogyasztásra alkalmatlanok, ellenben nagy olajtartalmuk (átlagosan 34-35 %) van. Maga a növény nem ehető és alkalmatlan zöldtakarmánnyként való felhasználásra, viszont használják a jószágok terményektől való elriasztására (12. ábra) [49].



12. ábra
Jatropha növény és termése

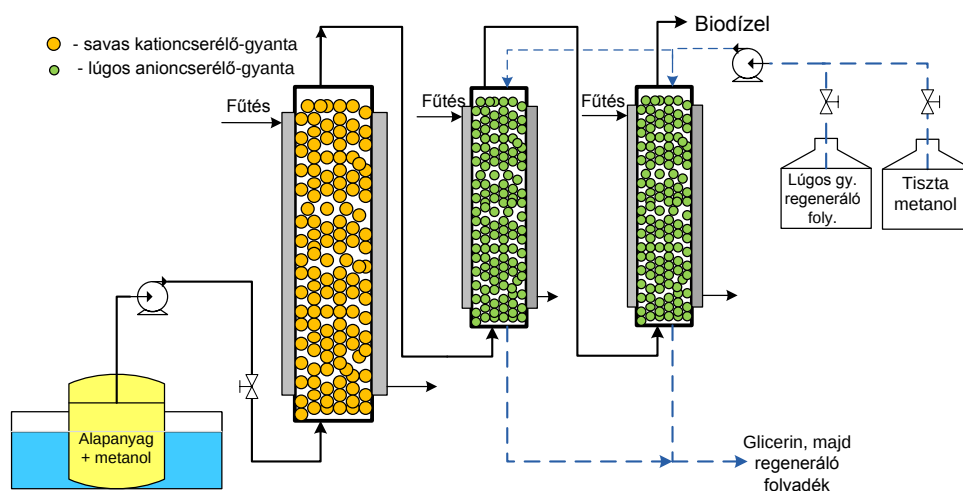
Kísérleteikben kation- és anioncserélő-gyantákkal töltött oszlopreaktorokat alkalmaztak a reakciók lejátszatására (13. ábra). Az alapanyagként használt jatropha olajnak 2 % FFA-tartalma és 3300 mg/kg víztartalma volt. Az ioncserélő-gyantákat a Mitsubishi Chemical Corporation-tól szerezték be:

- kationcserélő-gyanta: Diaion PK208LH (nedves)
- anioncserélő-gyanta: Diaion PA306S (nedves).

A gyantákat reaktorba való betöltés előtt aktiválták: a H-formájú kationcserélőt metanollal, a klorid-formájú anioncserélőt pedig hidroxid-ionokkal.

Az első reaktorba 1,2 kg kationcserélő-gyantát töltöttek. A második és harmadik reaktorba összesen 1,1 kg anioncserélő-gyanta került, fele-fele arányban. Ez utóbbi lépésre azért volt szükség, hogy vizsgálni tudják az érintett gyanta deaktivációs és regenerálási viselkedését. Az összes reaktor esetében a hőmérséklet 50 °C volt, melyet forró víz recirkuláltásával biztosítottak.

A sztöchiometrikus arányban összekevert jatropha olajat és metanolt az első reaktor alján vezették be. A megfelelő nyomást és az állandó térfogatáramot szivattyúval biztosították. A kationcserélő-gyantán lejátszódó észterező reakció végbemenetelét követően a reakcióelegy az anioncserélő-gyantával töltött reaktorokba került, ahol megtörtént a trigliceridek átészterezése biodízzellé. Az utolsó reaktor tetején távozó termékelegy FFA-, triglicerid- és biodízel- (vagy FAME) koncentrációját folyamatosan ellenőrizték. A kísérletet akkor állították le, amikor a harmadik kolonnából kilépő elegy FAME koncentrációja látványosan elkezdett csökkenni. Ebből következtettek arra, hogy a gyanták kapacitása csökken.



13. ábra
A kísérletekben alkalmazott reakciórendszer

A kutatások során Kitakawa és társai megállapították, hogy a folyamatban lévő alapanyagot nem kell előfinomítani és regenerálni csak az anioncserélő-gyantákat kell. A savas gyantán melléktermékként keletkező vizet és a bázikus gyantákon keletkező glicerint az utóbbi gyanták adszorbeálták. A kationcserélő-gyanta aktivitása az idő előrehaladtával nem csökkent, ezért regenerálására nem volt szükség.

A glicerint kinyerését és az érintett gyanták regenerálását az következők szerint végezték:

- Víz és glicerint extrahálása tiszta metanollal (hatásfok ~ 100 %)
- $0,43 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú, metanolban oldott ecetsav bevezetése → zsírsavakból képződött ionok kiszorítása ecetsavból képződött ionokkal
- Ecetsavból képződött ionok kiszorítása $0,1 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú NaOH-oldatban lévő hidroxil-ionokkal
- Felesleges NaOH-nyomok eltüntetése ionmentes vizes mosással
- A gyanta eredeti duzzadási tulajdonságainak visszaállítása metanollal.

A regenerált gyantákat ismét felhasználták, különböző működési feltételek mellett.

A vett minták FFA-, glicerint- és glicerid-tartalmát különböző módszerekkel vizsgálták. A szabadzsírsavak és a gliceridek koncentrációját Inertsil ODS kolonnát tartalmazó, diódasoros detektorral rendelkező nagynyomású folyadékkromatográffal (HPLC), míg a FAME tartalmat kapilláris kolonnával felszerelt, lángionizációs detektorral rendelkező gázkromatográffal (GC) vizsgálták. Hasonlóan gázkromatográffal állapították meg a gyanták regenerálása alatt a glicerint koncentrációját. A céltermék esetében a biodízel tulajdonságait külső cégek vizsgálták.

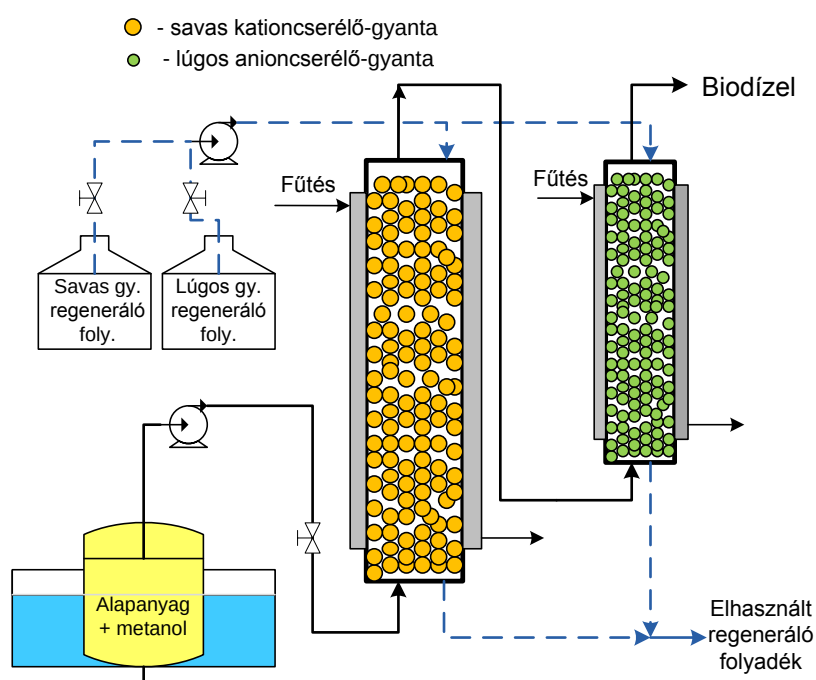
A terméket metanol-mentesítették, és az így kapott biodízel kielégítette a rá vonatkozó európai szabvány minden követelményét. A glicerint a metanoltól evaporációval való elválasztása után szintelen, átlátszó volt, katalizátornyomokat nem tartalmazott. Megállapítható, hogy a japán kutatók kereskedelmi forgalomba hozható, jó minőségű glicerint és biodízelt állítottak elő.

Napjainkban egyre nagyobb jelentőségű a növényolaj finomításakor közvetett melléktermékként keletkező savas maradékolajok biodízellé való alakítása. Ezen olajok az átszterezési folyamatokban kicsapódott szappanok savanyításával állíthatók elő és nagyrészt

(> 95 %) szabadzsírsavakból állnak. A maradék 5 % a triglicerid-tartalom. A savas maradék olajok olcsó alapanyagok, felhasználásukkal gazdaságosan lehet biodízelt előállítani [50].

Az évek során sokan vizsgálták a hulladékként kezelt savas maradékolajokból való biodízel-előállítást, köztük az előzőekben már említett Kitakawa és társai a japán Tohoku Egyetemen. Kutatásaik célja az volt, hogy nagyon magas FFA-tartalmú savas maradékolajokból az érvényes biodízelszabvány minden minőségi követelményét kielégítő motorhajtóanyagot állítsanak elő ioncserélő-gyanták segítségével [51].

Kísérleteikben folyamatos biodízelgyártó folyamatot (berendezést) alakítottak ki (14. ábra), melyben két állóágyas reaktor van egymással sorba kötve. Az első reaktort kationcserélő-, a másodikat pedig anioncserélő-gyantával töltötték meg. A gyantákat használat előtt szárítani kellett vízmentesítés céljából.



14. ábra
A kísérletekben alkalmazott reaktorrendszer

A nagy FFA-tartalmú alapanyag a kationcserélő-gyantával töltött reaktor alján lépett be, majd az észterező reakciók lejátszódása után a tetején távozott („upflow”). Az első reaktorban elért maximális FFA-konverzió nagyobb volt, mint 99,9%. A reakcióelegy ezután a második reaktorba került, ahol az anioncserélő-gyantán teljesen végbement a trigliceridek átészterezése.

A reakcióknál alkalmazott optimális műveleti paramétereket a gyanták fizikai és kémia tulajdonságai (4. táblázat), valamint kísérletek alapján határozták meg.

4. táblázat
A különböző gyanták adatai

Gyanta neve	Diaion PK208LH	Diaion PA306S
Gyanta típusa	kationcserélő	anioncserélő
Gyantamátrix	porózus	porózus
Térhálósodási fok, [%]	4	3
Gömböcskék átmérői, [mm]	0,40-0,60	0,15-0,43
Ioncserélő-kapacitás, [mol/dm ³ - gyanta]	> 1,2 x 10 ³	> 0,8 x 10 ³

Az észterezési reakciókban keletkező vizet, valamint az átészterezéskor keletkező glicerint az anioncserélő-gyanta adszorbeálta.

Összegzésként elmondható, hogy a végleges termék tulajdonságai mindenben teljesítették az előírásokat, kivéve az oxidációs stabilitással kapcsolatos elvárásokat. Ezen tulajdonság megfelelő mértékű adalékolással javítható.

Egyéb, alacsonyabb szabadzsírsav-tartalmú alapanyagok alkalmazása esetén a kutatók megállapították, hogy nagyobb volt a biodízel-termelékenység a savas maradékolajok esetén. Ennek alapján megállapítottuk, hogy az előzőekben tárgyalt eljárással kiváló minőségű biodízelt lehet előállítani hulladék alapanyagokból.

7.4.2 Katalizátorgyártók kísérletei

A Rohm and Haas nevű német alapítású, amerikai székhelyű multinacionális cég FFA-előészterezési kísérleteket végzett az általa forgalmazott, Amberlyst BD20 jelű kationcserélő-gyantán. Vizsgálataik eredményeképpen a következőket állapították meg:

- a gyantán akár 100 %-os FFA-konverzió érhető el bármilyen alapanyag esetén
- a gyanta aktivitása minden esetben felülmúlta a homogén savkatalizátorokét
- a gyanta akár 100 % FFA-tartalmú alapanyaggal is aktívan működik
- ipari üzemekbe könnyen integrálható a folyamat

A gyantát állóágyas reaktorba töltötték be. A reaktor műveleti paramétereit az 5. táblázat tartalmazza.

5. táblázat
A vizsgált Amberlyst BD20 jelű gyanta alkalmazási paraméter-tartományai

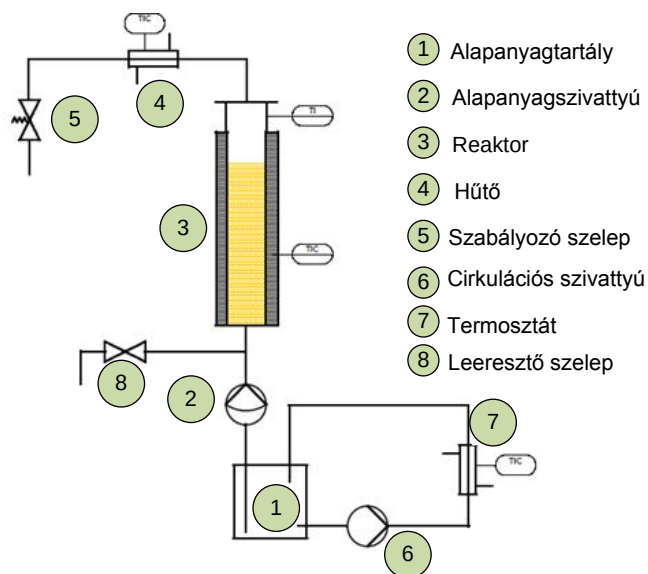
Paraméter	Érték	Mértékegység
Hőmérséklet	< 100	°C
Nyomás	< 7	bar
Metanol/FFA molarány	5-15	-
Folyadékterhelés (LHSV)	0,7-től 1,7-ig	h ⁻¹

A reaktor szerkezeti anyaga 304-es rozsdamentes acél volt. Az oszlop hossz/átmérő (L/D) aránya nagyobb volt, mint 2.

A termék FFA-tartalma <0,1% volt, tehát közel 100%-os konverziót tapasztaltak. Megállapították, hogy a gyantán való észterezési reakciók gyorsabban mentek végbe és nagyobb hozamot realizáltak, mint homogén savkatalízis esetében.

Az Amberlyst BD20 jelű kationcserélő gyanta hátránya, hogy kevésbé ellenálló a szennyezőkkel – pl. só, foszfor-tartalmú komponensek, fehérjék – szemben, ezért ezeket az észterezés előtt el kell távolítani az alapanyagból. Mindez hozzájárul a berendezés megfelelő állapotának és a katalizátor aktivitásának megőrzéséhez, valamint a termék jó minőségéhez.

A LANXESS Deutschland GmbH nevű német cég ugyancsak saját gyantáját vizsgálta észterezési reakciókban. Az egylépéses észterezés során a reaktort Lewatit GF 101 jelű erősen savas kationcserélő-gyantával töltötték meg (15. ábra). A reaktor szerkezeti és műveleti paramétereit a 6. táblázat tartalmazza. Az alapanyag 5 m/m% FFA-tartalmú növényi olaj volt.



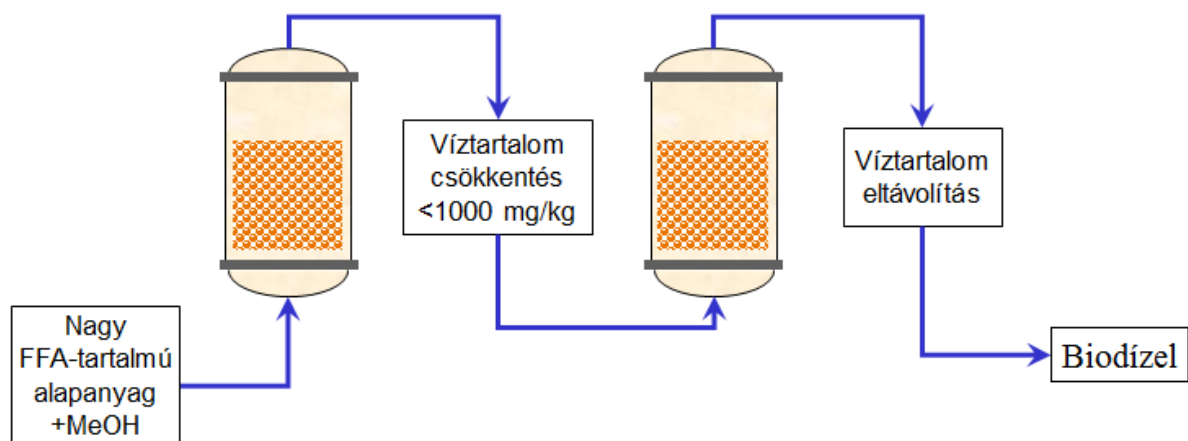
15. ábra
A reaktorrendszer sematikus felépítése

6. táblázat
A reaktor paramétere

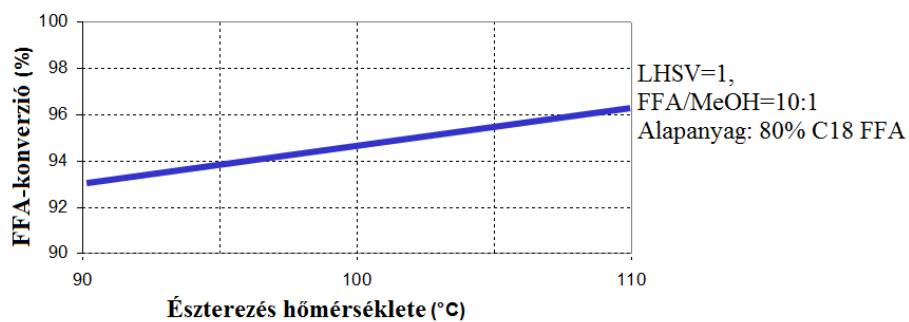
Paraméter	Érték	Mértékegység
Gyantaágy hossza	2,4	m
Gyantaágy átmérője	0,8	m
Katalizátormennyiség	1300	liter
Alapanyagbetáplálás	700	kg/h
MeOH koncentráció az olajban	10	m/m%
Folyadékterhelés	0,7	h ⁻¹
Hőmérséklet	80-90	°C
FFA-konverzió	95	%

Ezután félüzemi méretekben vizsgálták, hogy milyen hatása van a konverzióra az alábbi tényezőknek, ha kétlépéses észterezést (16. ábra) hajtanak végre:

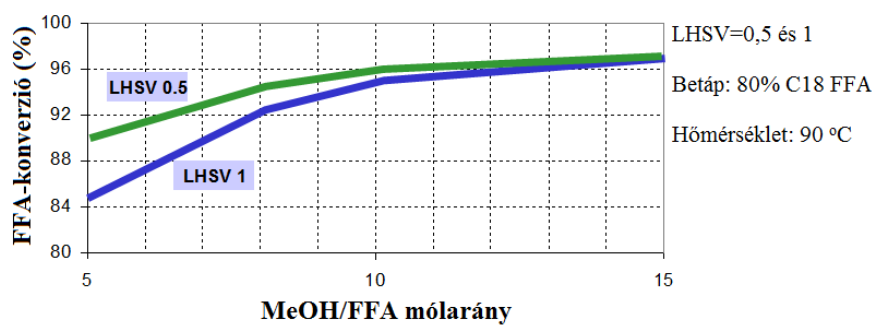
- 1) Hőmérséklet (17. ábra)
- 2) Metanol-felesleg (18. ábra)
- 3) Reakcióidő (19. ábra)
- 4) Áramlás iránya (20. ábra)



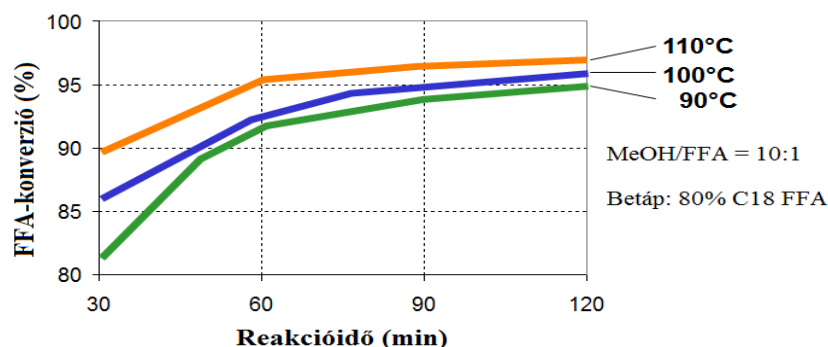
16. ábra
Kétlépéses észterezés



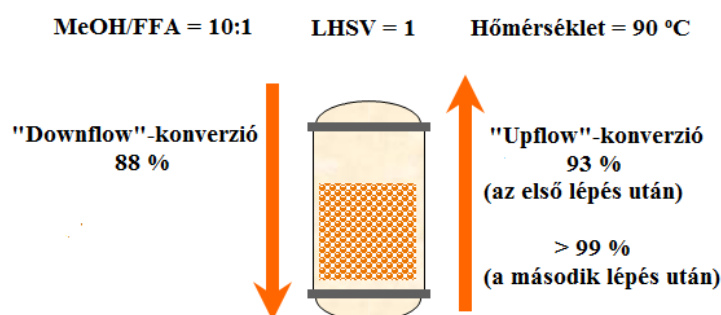
17. ábra
A hőmérséklet hatása a konverzióra



18. ábra
A metanol-felesleg hatása a konverzióra



19. ábra
Az érintkeztetés idejének hatása a konverzióra



20. ábra
Az áramlás irányának hatása a konverzióra

Vizsgálataik alapján megállapították, hogy bármilyen nagy FFA-tartalmú alapanyag esetén közel 100 % FFA-konverzió érhető el (7. táblázat), valamint ehhez a magasabb hőmérséklet, a nagyobb metanol-felesleg és kontaktidő járul hozzá legnagyobb mértékben (pontos adatok nem találtunk). Az átalakulás mértékét a reaktorban kialakított áramlási mód is befolyásolja. A 20. ábra szerint „upflow” módban érhető el a legnagyobb FFA-konverzió.

7. táblázat
„Upflow” üzemmódban elért FFA-konverziók

Alapanyag FFA- tartalma %	1. lépés			2. lépés			Teljes konverzió %
	MeOH/FFA mólarány	Konverzió (az 1. lépés után) %	Fennmaradó FFA-tartalom (az 1. lépés után) %	MeOH/FFA mólarány	Konverzió (a 2. lépés után) %	Fennmaradó FFA- tartalom (a 2. lépés után) %	
5	10:1	90	0,50	10:1	90	0,05	99,0
10	10:1	92	0,80	10:1	92	0,06	99,4
20	5:1	88	2,40	10:1	93	0,17	99,2
90	10:1	92	7,20	10:1	95	0,36	99,6

8 Megállapítások és következtetések az irodalmi közlemények alapján

A biodízelek, mint a napjainkban legnagyobb mennyiségben alkalmazott dízelgázolaj-biokomponensek, gazdaságos és környezetbarát előállításuk fontos szegmense a fenntartható fejlődés megvalósításának. Az Európai Unió gazdaság- és környezetpolitikájában támogatja és ösztönzi a minél szélesebb körű biomotorhajtóanyag-felhasználást, ugyanakkor élelmiszergazdasági és etikai okokra, valamint a teljes életciklusra vonatkozó, csökkentett CO₂-emisszió megkérdőjelezhetőségének köszönhetően egyre inkább háttérbe szorítja az élelmiszernövény alapon történő motorhajtóanyag-előállítást. A hulladék alapon – pl. használt sütőolaj, élelmiszeripari felhasználásra alkalmatlan állati zsiradékok – előállított biodízelek nem csak kedvező árúak, hanem a környezet terhelésének redukálása szempontjából is vonzó alternatívát jelentenek, hiszen a különböző élelmiszeripari üzemek eddig hulladékként kezelt termékei válnak potenciális alapanyaggá. Az ilyen típusú alapanyagok hagyományos biodízelgyártásba való integrálása azonban nehézségekbe ütközik a hulladék zsírok és olajok nagy FFA-tartalma miatt, mivel a klasszikus lúgos észterezés során a szabad-zsírsavak a katalizátorral szappant képezve csökkentik a hozamot és megnehezítik a későbbi termékészétválasztást.

A nagy szabadzsírsav-tartalmú alapanyagok feldolgozására számos lehetőség nyílik, melyek közül a savas ioncserélő gyantán való előészterezés a fellépő, kismértékű korrózió, a kis mennyiségű hulladékképződés, a nagy hozam és az egyszerűbb termékválasztás miatt is előnyös lehetőség. A feldolgozott irodalmak alapján megállapítottuk, hogy ezen gyantáknak számos további előnye van: alkalmazásukkal növelhető a biodízel-hozam és az észterezési folyamat rugalmassága (akár 0 - 100 % FFA-tartalmú olajok, zsírok is alkalmazhatók alapanyagként), növelhető a biodízel és az átészterezés során keletkező glicerín minősége, valamint alkalmazásba vételük egyszerű és biztonságos.

Dolgozatunk kísérleti részében az előző következtetések és megfontolások alapján nagy FFA-tartalmú, hulladék alapanyagok ioncserélő gyantán való előészterezésével foglalkozunk biodízel előállítás céljából. Kísérleteinket használt sütőolaj, állati zsír és repceolaj különböző arányú elegyeivel végeztük, melyek előkészítése (2. melléklet) rendkívül fontos a megfelelő felhasználhatóság szempontjából.

9 Kísérleti tevékenység

Kísérleti tevékenységünk során nagy FFA-tartalmú alapanyagok biodízel (FAME) célú feldolgozhatóságát vizsgáltuk. Kísérleteink során csak a nagy szabadzsírsav-tartalmú alapanyagok előészterezését végeztük el, mivel az ezt követő átészterezési folyamat jól ismert, rutinszerű művelet. A szabad zsírsavak észterezésére ioncserélő gyantát alkalmaztunk, mivel ezt találtuk legkedvezőbbnek az irodalmi részben bemutatott lehetőségek és a MOL Tanszék korábbi kísérleti eredményei alapján. Az előkezelt, csökkentett savszámú köztitermék már alkalmas a jól ismert lúgos módszerrel való átészterezésre.

9.1 Alapanyagok

Triglicerid tartalmú alapanyagként használt sütóolajat (HSO), fehérjefeldolgozói zsírt (HYS-NOV), repceolajat (RO) és zsír-repceolaj elegyeket alkalmaztunk (8. táblázat). Tanszéki előkísérletek alapján megállapítottuk, hogy maximum 30%-ban keverhetők be a fehérjefeldolgozói zsírok a tiszta növényolajokba, mivel az alacsony hőmérsékleten ezen koncentráció-érték felett kidermedő zsírkomponensnek tárolási és feldolgozási problémákat okoznának. Ezért 10 és 30% zsírtartalmú repceolajelegyeket (GF10, GF30) készítettünk. A GF10 alapanyag FFA-tartalma közel azonos volt a használt sütóolajával, így alkalmas annak tanulmányozására, hogy az alapanyagok eltérő szennyező komponensei milyen hatással vannak a reakcióra. A GF30-as alapanyag pedig a technológiával maximálisan feldolgozható mennyiségű zsírt tartalmazott. Az alapanyagokat felhasználás előtt nyomószűrőn szűrtük a kísérleti berendezés szivattyújának védelme érdekében.

8. táblázat
Triglicerid tartalmú alapanyagok

Alapanyag	Savszám, mg KOH/g	FFA-tartalom, %
Repceolaj (RO) (csak elegyben)	1,2	0,6
Használt sütóolaj (HSO)	6,9	3,45
HYS-NOV (csak elegyben)	58,5	29,25
GF10	6,7	3,35
GF30	17,8	8,9

Kísérleteink során 4 katalitikus tulajdonságokkal rendelkező ioncserélő gyantát vizsgáltunk: LANXESS Lewatit GF 101, CHEMRA Treverlyst RN300, RN360 és XS10200. Ezek mind erősen savas, makroméretű pórusokkal rendelkező (makroretikuláris) kationcserélő gyanták (szulfonsavas polisztirol-divinilbenzol) (9. táblázat).

9. táblázat
Ioncserélő gyanták tulajdonságai

Tulajdonság	GF 101	RN300	RN360	XS10200
Szemcseméret, mm	0,40-1,30	0,35-1,25	0,35-1,25	
Kapacitás, eq/kg, mmol/g	4,7 eq/kg	2,0 mmol/g	5,4 mmol/g	5,4 mmol/g
Max. üzemi hőmérséklet, °C	130	120	150	125
Nedvességtartalom, %	55-65	38-47	50-58	50-58
Halmazsűrűség, g/dm ³	730-790	650-780	750-850	

9.2 Analitikai módszerek

9.2.1 Savszám (TAN)/FFA-tartalom mérése

Savszám alatt 1 g minta összes (vízoldható és nem vízoldható) savtartalmának semlegesítéséhez szükséges kálium-hidroxid mennyiségét értjük mg-ban kifejezve. A minták szabadzsírsav-tartalma a savszám (és az alapanyag triglicerid átlagos molekulatömege) ismeretében meghatározható (esetünkben: $\text{FFA}[\%] \approx \text{TAN}[\text{mg KOH/g}]/2$).

A savszám meghatározását színindikátoros titrálással végeztük. 2 mg KOH/g-nál kisebb savszám esetén 8-10 g, nagyobb savszám esetén 5 g mintát kell Baader- vagy Erlenmeyer-lombikba bemérni. A mintához 50 cm³ előzőleg 0,1 n alkoholos KOH-dal 0,5 cm³ feolftalein oldat jelenlétében semlegesített toluol-etilalkohol 2:1 térfogatarányú elegyét töltjük, majd a mintát rázatással feloldjuk. A kapott oldatot 0,1 n alkoholos KOH-dal megtitráljuk. A savszámot az alábbi képlettel számoljuk ki:

$$S = \frac{5,6 \cdot A}{B}$$

ahol S – a savszám, mg KOH/g;
 $5,6$ – a $0,1$ n alkoholos KOH oldat 1 cm^3 -ének KOH tartalma;
 A – a fogyott $0,1$ n alkoholos KOH oldat, cm^3 ;
 B – a bemért olaj mennyisége, g.

9.3 Kísérleti berendezések

A kísérleteket a Pannon Egyetem MOL Ásványolaj- és Széntechnológiai Intézeti Tanszékén lévő PIGNAT SA által gyártott nagylaboratóriumi, nagynyomású reaktorrendszerben végeztük.

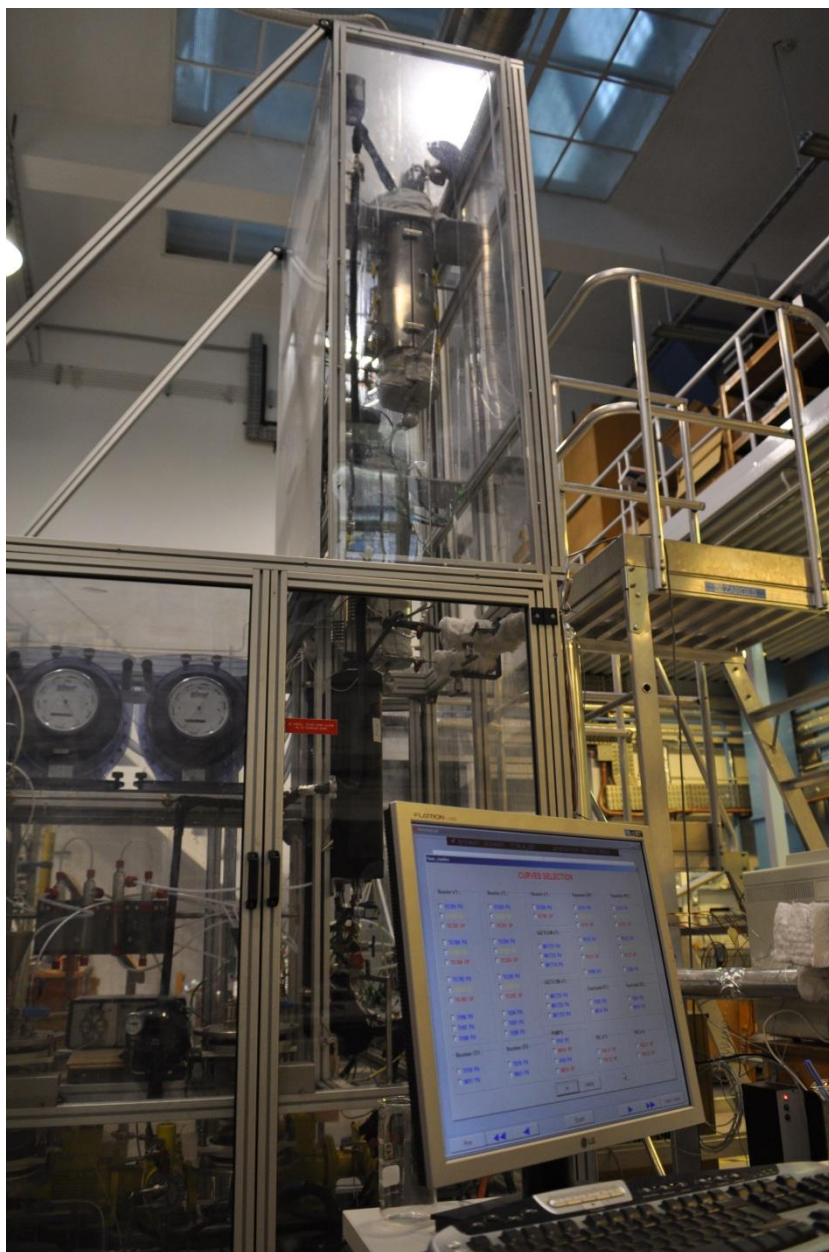
9.3.1 PIGNAT reaktorrendszer

A PIGNAT berendezést (21. ábra) katalitikus reakciók egyedi reakciókörülmények (kb. 200 bar-ig, kb. $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ig) mellett történő lejátszására tervezték. A berendezés két csőreaktort tartalmaz, melyek sorosan vagy párhuzamosan üzemeltethetők. Párhuzamos üzemmód esetén a két reaktor egymástól függetlenül, eltérő körülmények között működtethető. Soros üzemmód esetén a két reaktor egy harmadik egység (reaktor) beszerelésével összekapcsolható, ezáltal a reakcióidő megnövelhető. A rendszer automatikus üzemeltetését PLC irányítja, amely számítógépről vezérelhető.

A berendezés négy részre osztható:

- folyadékbetápláló-rendszer
- gázellátó rendszer
- reaktorok
- elválasztó rendszer

A reaktorrendszert részletesen az 3. mellékletben mutatjuk be.



21. ábra
A PIGNAT SA nagynyomású reaktorrendszer

9.3.2 A PIGNAT reaktorrendszer üzemeltetése

A kísérletek megkezdése előtt a reaktorokat működőképes állapotba kell hozni, a katalizátort be kell tölteni, és nyomáspróbát kell végezni. A mérés megkezdése előtt a katalizátorokat kondicionálni szükséges (szárítás metanollal, aktiválás/duzzasztás, stb.). Mindezen előkészületek időtartama minden kísérletsorozat előtt kb. 40-50 óra volt.

A kísérletek során hidrogént nem kellett alkalmazni, ezért a reaktorrendszer ezen részét nem használtuk. Nitrogént alkalmaztunk a reaktor nyomásának beállítására.

Az triglicerid tartalmú alapanyagot mindegyik kísérletsorozatnál - a szivattyú biztonságos működése érdekében - termosztáltuk $+60^{\circ}\text{C}$ hőmérsékleten, a metanolt pedig hűtött edényben tároltuk.

A folyadék halmazállapotú alapanyag a köpennyel ellátott, és állandó hőmérsékleten tartott tárolótartályból (ST1, ST2) elzárószelepen (V105, 205) keresztül jutott a dugattyús szivattyú (P1 P2) szívóoldalához (4.melléklet (P&I)). A szivattyú a folyadékot egy visszacsapó szelepen (NRV15, NRV25) keresztüljuttatta a keveredési ponthoz. A betáplált mennyiség a szivattyú lökethosszának és a meghajtómotor fordulatszámának állításával szabályozható.

Az alapanyag ezután az előmelegítőbe került (reaktor első zónája) (R1, R2), majd továbbhaladva a reaktor középső és alsó harmadába elhelyezett katalizátorágyra jutott, ahol végbementek a reakciók. A katalizátorágy hossza mentén 3-3 helyen mértük a hőmérsékletet (mértük a fűtőköpeny és a reaktor hőmérsékletét is). A reaktor belső hőmérsékletét közvetve lehet szabályozni a fűtőköpeny elektromos vezérlésével.

A reaktorból távozó termékelegy a szeparátorba (SP1, SP2) került. Ezekben a reaktor gőzállapotú termékei kondenzálódnak. A cseppfolyós termék további szabályozó (V109, V209) és mágnes-szelepen (LV11, LV21) keresztül jutott el a szintén termosztálható terméktartályba (CF1, CF2).

A kísérletek végrehajtása során a mérendő adatokat mindkét reaktorrendszer esetén 1/4 óránként jegyeztük fel. A műveleti paramétereket a következő pontossággal tudtuk tartani:

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

A kísérletet csak azután kezdtük meg, ha a rendszer állapota állandósult. A laboratóriumi kísérleti berendezésünkben uralkodó állapotot akkor tekintettük állandósultnak, ha az egyes mérési paraméterek értékei legalább 3 órán át már csak az előbb felsorolt határokon belül változtak.

9.3.3 Katalizátor betöltése

A PIGNAT reaktor esetén a 130 cm^3 térfogatú reaktorba 100 cm^3 katalizátort (ioncserélő gyanta) és 30 cm^3 inert töltetet töltöttünk. A reaktor aljára 10 cm^3 , a tetejére (előmelegítő zóna) 20 cm^3 üveggyöngyöt helyeztünk. Az áramlás felülről lefelé történt.

9.3.4 Termékek stabilizálása

Az előészterezés során a reakcióban víz keletkezik, emellett a termék tartalmazza az el nem reagált metanolt, a keletkezett FAME-t és az el nem reagált zsírsavakat és triglicerideket. Az előészterezési reakció során vett mintákat – az analitikai vizsgálatok megvalósíthatóságának érdekében – vákuumdesztillációval stabilizáltuk (a mintáról ledesztilláltuk a feleslegben lévő metanolt és a vizet).

9.4 Kísérleti program

A PIGNAT reaktorrendszer esetén 3 típusú ioncserélő gyantát vizsgáltunk: LANXESS Lewatit GF 101, valamint CHEMRA Treverlyst RN300 és RN360. A PIGNAT rendszer segítségével viszonylag nagy műveleti paramétertartományt lefedve végeztük a kísérleteket három alapanyaggal (HSO, GF10, GF30). Vizsgáltuk a műveleti paraméterek változásának hatását a konverzióra és ezen kísérletek eredményei alapján meghatároztuk a kedvező műveleti paraméterkombinációkat.

9.4.1 Lewatit GF 101 ioncserélő gyantán végzett kísérletek és eredményeik

A PIGNAT reaktorban Lewatit GF 101 ioncserélő gyantán három alapanyaggal (HSO, GF10, GF30) végeztük a kísérleteket a műveleti paraméterek széles tartományán a gyanta működésének és a paraméterváltoztatások folyamatra gyakorolt hatásának megismerése érdekében (10. táblázat).

10. táblázat
Műveleti paramétertartomány

Műveleti paraméter	Érték
Hőmérséklet, °C	(80), 90, 100, 110, (120)
MeOH/FFA molarány	(5), 10, 20, 40
Folyadékterhelés*, h ⁻¹	1,0
Nyomás, bar	10

* A folyadékterhelést csak a növényolaj/zsír alapanyagra értelmeltük,
a metanol mennyiségét nem vettük figyelembe

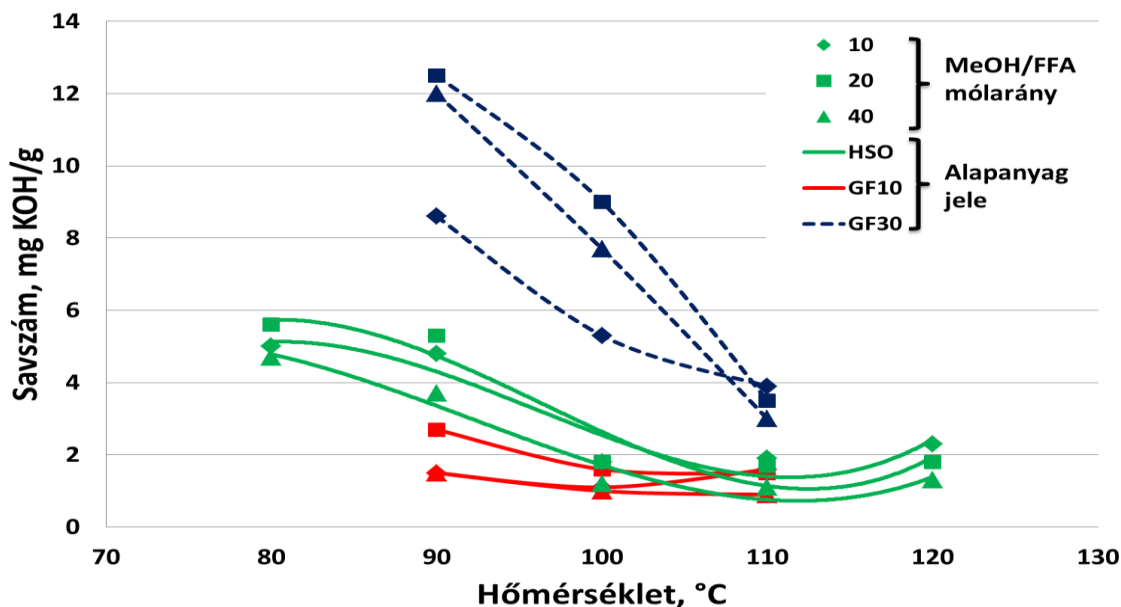
Összesen 33 db mintát készítettünk eltérő alapanyagok felhasználásával és különböző műveleti paraméterek mellett. Ezen kísérlet alatt csak a termékek FFA-tartalmának változását vizsgáltuk a savszám mérésével (6. melléklet).

A vizsgált műveleti paramétertartományon minden esetben jelentősen csökkent a termékek savszáma (FFA-tartalma) az alapanyagokéhoz képest (22. ábra). HSO alapanyag esetén vizsgáltuk a hőmérséklet hatását 80 és 120°C között. Megállapítottuk, hogy a katalizátor 80°C-on már aktív, és 110°C-nál magasabb hőmérséklet alkalmazása nem javasolt, mert a 120°C-on nyert termékek savszáma nagyobb volt a 110°C-on nyert termékekéhez képest. (Valószínűleg elértük a gyanta termikus stabilitásának határát). 100-120°C között a várt eredményeket kaptuk, mivel a metanol/FFA arány növelésével csökkent a termékek savszáma a nagyobb konverzió miatt. 80-90°C-on a metanol/FFA = 20 alkalmazásával nyert termékeknek volt a legnagyobb savszáma. Ennek oka lehet, hogy ugyan a metanol felesleg a reakciót a céltermék képződése felé tolja el, de mivel a folyadékterhelést a triglicerid-tartalmú alapanyaghoz rögzítettük a MeOH/FFA arány növelésével nőtt a folyadékterhelés, ami csökkentette a konverziót. Ennek a két hatásnak az eredőjéből következhet az említett anomália. Mindazonáltal 110°C-on 1,1-1,9 mg KOH/g értékre sikerült csökkenteni a savszámot 6,9 mg KOH/g értékről. (Ez 72-84% konverziót jelent: 23. ábra).

GF10 alapanyag esetén hasonló volt a tendencia, mint HSO alapanyag esetén. 110°C-on 40 MeOH/FFA arány alkalmazásával 0,9 mg KOH/g savszám értéket sikerült elérni 6,7 mg KOH/g értékről, tehát a konverzió 87%-nak adódott.

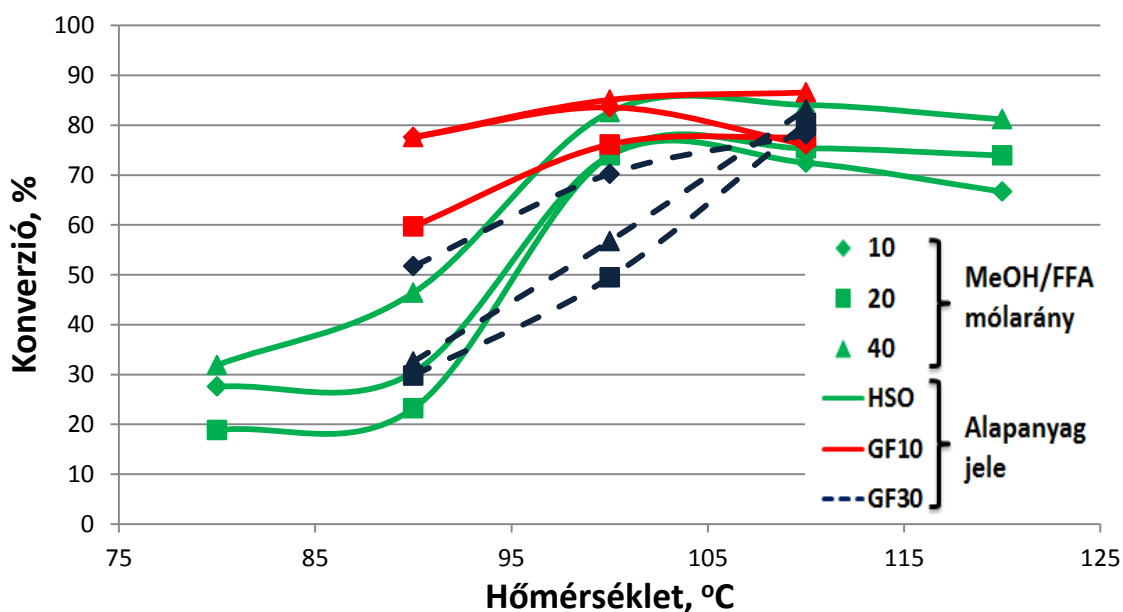
Mivel a HSO és GF10 alapanyagok savszáma közel megegyező, érdemes eredményeiket összehasonlítani. 90°C-on a HSO alapanyag konverziója lényegesen kisebb, mint a GF10 alapanyag esetén, tehát a gyanta aktivitása ezen a hőmérsékleten még nem elegendő a HSO FFA-tartalmának jelentős csökkentésére. 100-110°C-on a konverziók már közel azonos tartományba estek: 72-87%, a HSO alapanyag esetén tapasztalt értékek azonban mindig alulmúlják a zsír-olaj elegy alkalmazásakor elérteteket. A különbség a két alapanyag eltérő komponens-összetételéből és a jelenlévő szennyezőkből adódhat. A fehérjefeldolgozói zsír csak az állatokban jelen lévő szennyezőket tartalmazta, míg a HSO keletkezésekor, azaz az olajok felhasználása során, azokba több szerves anyag és egyéb szennyezők (pl. fűszerek) kerülhetnek, melyek a reaktorrendszerbe jutva csökkentik a katalizátor aktivitását. Továbbá HSO esetében a magas hőmérsékletű sütés miatt olyan elővegyületek (pl. gyűrűs vegyületek) keletkeznek, amelyek lefedik a katalitikusan aktív felületet és rontcsolhatják az ioncserélő gyanta szerkezetét is.

GF30 alapanyag esetén még 100°C-on is tapasztalható volt a jelenség, miszerint a 20-as metanol felesleg alkalmazásával nyert termékeknek volt a legnagyobb a savszáma. Ennek oka az alapanyag nagyobb FFA-tartalma lehetett. 110 °C-on 3-3,9 mg KOH/g savszám értéket értünk el 17,8 mg KOH/g értékről kiindulva. Ez 78-83%-os konverziót jelent.



22. ábra

A termékek savszámának változása a hőmérséklet, a MeOH/FFA molarány és az alapanyag összetételének függvényében
($P=10$ bar, $LHSV=1,0$ h⁻¹)
($TAN_{HSO}=6,9$ mg KOH/g, $TAN_{GF10}=6,7$ mg KOH/g, $TAN_{GF30}=17,8$ mg KOH/g)



23. ábra

A folyamat konverziójának változása a hőmérséklet, a MeOH/FFA molarány és az alapanyag összetételének függvényében

Megállapítottuk, hogy a használt sütőolaj és a zsír-növényolaj elegy alapanyagok esetén (azok a technológia által meghatározott maximális zsírtartalma mellett) 100-110°C-on volt a legnagyobb az FFA konverziója. A metanol felesleg összetett hatással van a termékek FFA-tartalmára, de a kedvező hőmérséklettartományban a nagyobb metanol felesleg előnyösebb.

Az alapanyagok FFA-tartalmának növelésével magasabb lett a reakció kedvező hőmérséklettartománya. Ennek azonban az ioncserélő gyanta alkalmazhatóságának maximálisan megengedett hőmérséklete szab határt.

9.4.2 Treverlyst RN300 ioncserélő gyantával végzett kísérletek és eredményeik

Ezen gyanta esetén a kísérleteket szintén háromféle alapanyaggal (HSO, GF10, GF30) végeztük széles műveleti paraméter-tartományon (11. táblázat). Emellett HSO alapanyag esetén vizsgáltuk azonos paraméterek mellett a nyomás hatását is.

11. táblázat
Műveleti paramétertartomány

Műveleti paraméter	Érték
Hőmérséklet, °C	(80), 90, 100, 110, (120)
MeOH/FFA molarány	10, 20, 40
Folyadékterhelés*, h ⁻¹	1,0
Nyomás, bar	2-10

* A folyadékterhelést csak az növényolaj/zsír alapanyagra értelmeztük,
a metanol mennyiségét nem vettük figyelembe

Összesen 33 db mintát készítettünk eltérő alapanyagok felhasználásával és különböző műveleti paraméterek mellett (7. melléklet).

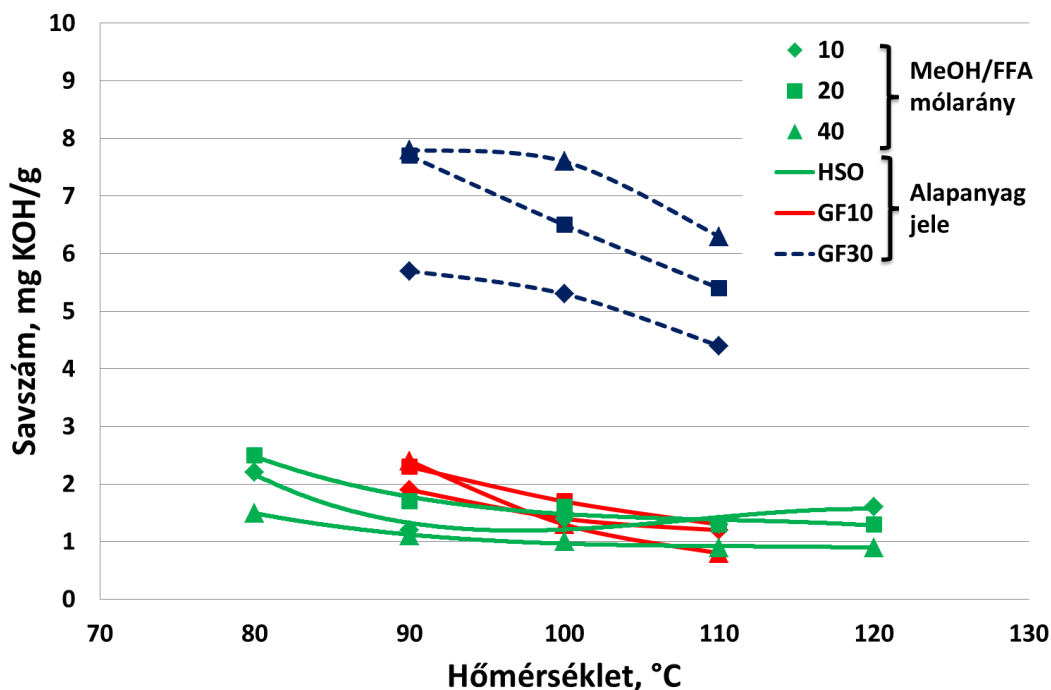
A vizsgált műveleti paramétertartományon minden esetben jelentősen csökkent a termékek savszáma (FFA-tartalma) az alapanyagokéhoz képest (24. ábra). HSO alapanyag esetén vizsgáltuk a hőmérséklet hatását 80-120°C között. Megállapítottuk, hogy a katalizátor 80°C-on már aktív, és 110°C-nál magasabb hőmérséklet alkalmazása nem javasolt, mert a 120°C-on nyert termékek savszáma nagyobb volt a 110°C-on nyert termékekéhez képest (nem nőtt már a konverzió a hőmérséklet növelésével). 110-120°C között a várt eredményeket kaptuk, mivel a metanol/FFA arány növelésével csökkent a termékek savszáma a nagyobb konverzió miatt. 80-100°C-on a metanol/FFA = 20 alkalmazásával nyert termékek savszáma volt a legnagyobb. Ennek feltételezett okát már bemutattuk a GF 101 jelű gyantával végzett

kísérleteknél. Mindazonáltal 110°C-on 0,9-1,3 mg KOH/g értékre sikerült csökkenteni a savszámot 6,9 mg KOH/g értékről. (Ez 81-87% konverziót jelent: 25. ábra).

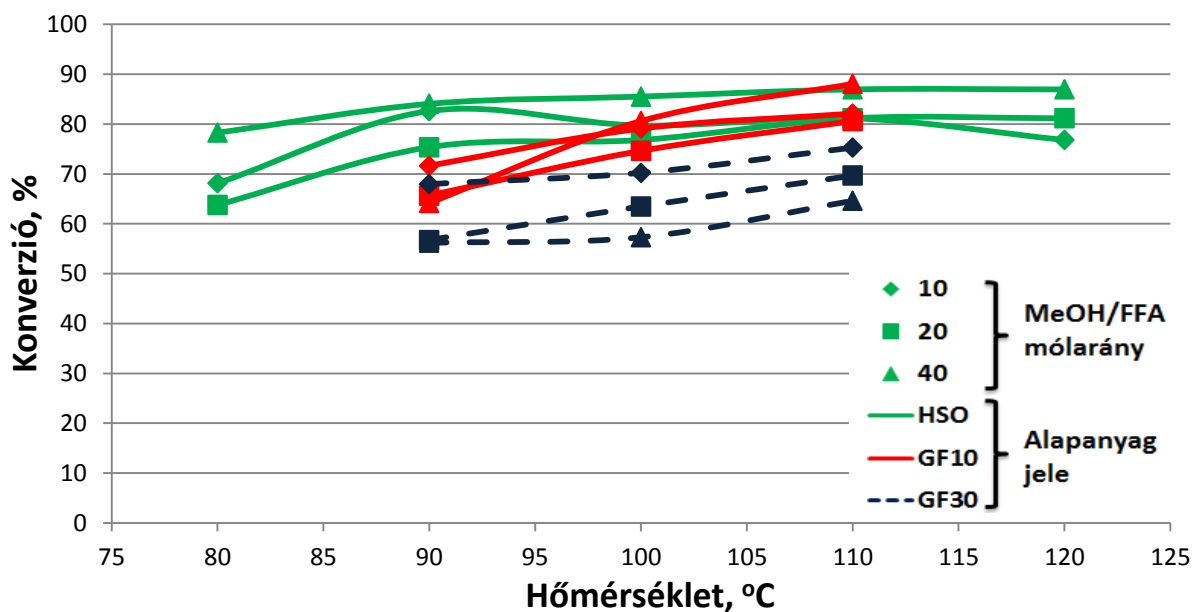
A GF10 alapanyag esetén hasonló volt a tendencia, mint HSO alapanyag esetén (de még 110°C-on is MeOH/FFA=20 esetén volt a legnagyobb a termék savszáma). 110°C-on 40 MeOH/FFA arány alkalmazásával 0,8 mg KOH/g savszám értéket értünk el 6,7 mg KOH/g-ról. Ez 88%-os konverziót jelent.

A közel azonos savszámú GF10 és HSO alapanyagok összehasonlításakor 90°C-on éppen fordítottját tapasztaltuk annak, amit a Lewatit GF 101 gyantánál. Ebben az esetben a GF10-es alapanyag konverziói voltak jelentősen alacsonyabbak, mint a HSO esetében. Ennek oka valószínűleg a gyanta állati zsírokban található szennyezőanyagokra való nagyobb érzékenysége. Ezen gyanta esetében tehát a GF10-es alapanyag feldolgozásához van szükség magasabb hőmérsékletre. 100-110°C-on hasonló konverziók figyelhetők meg, csupán néhány százalékos eltéréssel.

GF30 alapanyag esetén a teljes vizsgált hőmérséklettartományban a metanol felesleg növelése csökkentette a konverziót (mivel a felesleg növelésével nőtt a valós folyadékterhelés). 110°C-on 10 MeOH/FFA arány alkalmazásakor a termékek savszáma 4,4 mg KOH/g volt (alapanyagé: 17,8 mg KOH/g). Ez 75%-os konverziót jelent.



24. ábra
A termékek savszámának változása a hőmérséklet, a MeOH/FFA molarány és az alapanyag összetételének függvényében
($P=6$ bar, $LHSV=1,0$ h⁻¹)
($TAN_{HSO}=6,9$ mg KOH/g, $TAN_{GF10}=6,7$ mg KOH/g, $TAN_{GF30}=17,8$ mg KOH/g)



25. ábra

A folyamat konverziójának változása a hőmérséklet, a MeOH/FFA molarány és az alapanyag összetételének függvényében

A HSO alapanyag esetén végeztünk kísérleteket a nyomás hatásának vizsgálatára. Megállapítottuk, hogy a vizsgált nyomástartományban (2-10 bar) nem volt szignifikáns a nyomás változtatásának hatása a konverzióra (12. táblázat). Eddigi kísérleteinkben azért alkalmaztuk a 6-10 bar nyomást, hogy a metanolt a reakció körülményei közt folyadék halmazállapotban tartsuk, de bebizonyosodott, hogy kisebb nyomás alkalmazása is elégséges. A hőmérséklet reakcióra gyakorolt hatását tekintve megállapítottuk, hogy a használt sütőolaj és a GF30 alapanyagok esetén 110°C a kedvező hőmérséklet.

12. táblázat

A nyomás hatásának vizsgálata
(HSO alapanyag, 110°C, LHSV=1,0 h⁻¹, MeOH/FFA=40)

Nyomás, bar	Savszám, mg KOH/g
10	0,8
6	0,7
4	0,8
3	0,8
2	0,7

9.4.3 Treverlyst RN360 ioncserélő gyantával végzett kísérletek és eredményeik

Ezen gyanta esetén a kísérleteket szintén háromféle alapanyaggal (HSO, GF10, GF30) végeztük széles műveleti paramétertartományon (13. táblázat). A korábbi kísérletek alapján megállapítottuk, hogy a nagyobb nyomás nem eredményez jelentős konverziónövekedést, ezért az RN360 ioncserélő gyanta esetében a kísérletet 3 bar nyomáson végeztük.

13. táblázat
Műveleti paramétertartomány

Műveleti paraméter	Érték
Hőmérséklet, °C	90, 100, 110, 120
MeOH/FFA molarány	(5) 10, 20, 40
Folyadékterhelés *, h ⁻¹	1,0
Nyomás, bar	3

* A folyadékterhelést csak az növényolaj/zsír alapanyagra értelmeztük,
a metanol mennyiségét nem vettük figyelembe

Összesen 39 db mintát készítettünk a korábbi kísérletekhez hasonló módon (7. melléklet).

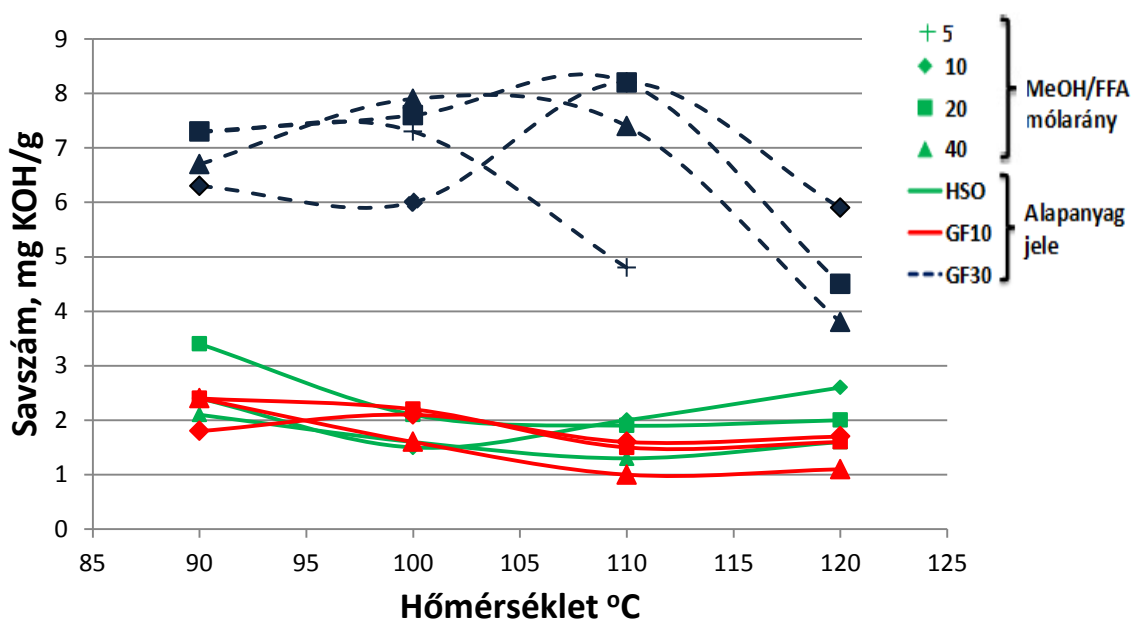
A vizsgált műveleti paramétertartományon minden esetben jelentősen csökkent a termékek savszáma (FFA-tartalma) az alapanyagokéhoz képest (26. ábra). HSO alapanyag esetén vizsgáltuk a hőmérséklet hatását 90-120°C között. Megállapítottuk, hogy 110°C-nál magasabb hőmérséklet alkalmazása nem javasolt, mert a 120°C-on nyert termékek savszáma nagyobb volt a 110°C-on nyert termékekéhez képest (nem nőtt már a konverzió a hőmérséklet növelésével). 110-120°C között a várt eredményeket kaptuk, mivel a metanol/FFA arány növelésével csökkent a termékek savszáma a nagyobb konverzió miatt. 90-100°C-on a metanol/FFA = 20 alkalmazásával nyert termékek savszáma volt a legnagyobb. Ennek feltételezett okát már bemutattuk a GF 101 jelű gyantával végzett kísérleteknél. Mindazonáltal 110°C-on 1,3-2 mg KOH/g értékre sikerült csökkenteni a savszámot 7,0 mg KOH/g értékről. (Ez 71-81% konverziót jelent: 27. ábra).

A GF10 alapanyag esetén hasonló volt a tendencia, mint HSO alapanyag esetén, hiszen 100°C-on a MeOH/FFA=20 esetén volt a legnagyobb a termék savszáma. 90°C-on ugyanakkor nem volt különbség a MeOH/FFA=20-ról 40-re történő emelésekor. 110°C-on

40 MeOH/FFA arány alkalmazásával 1,0 mg KOH/g savszám értéket sikerült elérni. (Alapanyag savszáma: 6,6 mg KOH/g). Ez 85%-os konverziót jelent.

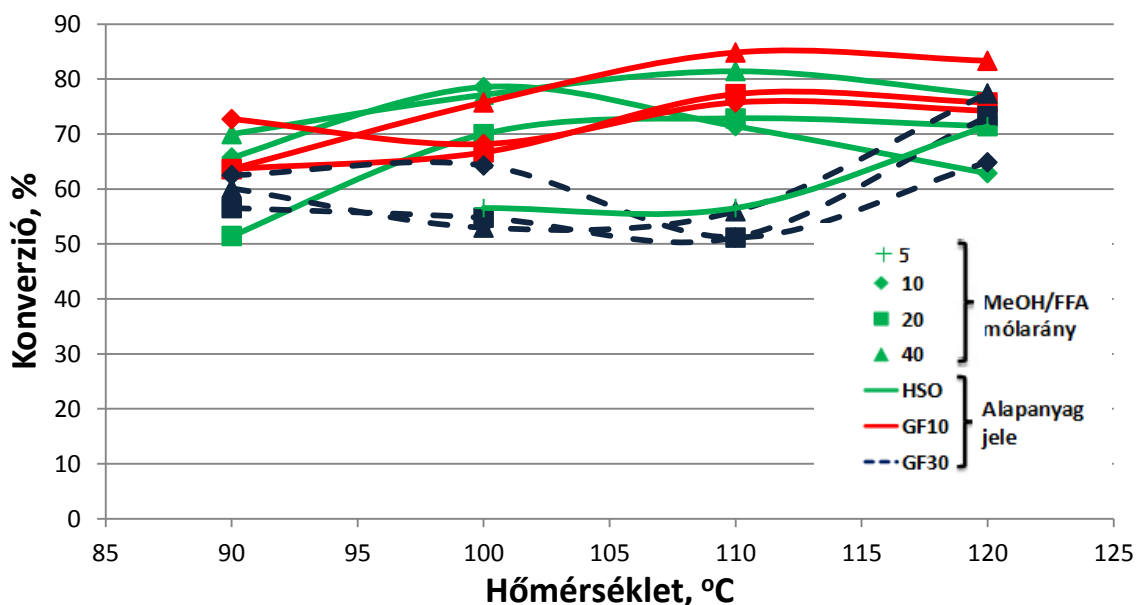
A GF10 és HSO alapanyagok összehasonlításakor 110-120°C-on az előbbi alapanyag esetében tapasztaltunk nagyobb konverzióértékeket. 100°C-on, ugyanakkor, a HSO alapanyag konverziói kedvezőbbek, viszont savszámokat tekintve MeOH/FFA=20 és 40 esetén ez gyakorlatilag azonos értékeket jelent.

GF30 alapanyag esetén 90-120°C hőmérséklettartományban MeOH/FFA=5-40 esetén végeztünk méréseket. 110-120°C-on MeOH/FFA=10 esetén tapasztalható a legkisebb konverzió, míg 90°C-on ez a savszám-maximum MeOH/FFA=20 értéknél jelentkezett. 120°C-on 40 MeOH/FFA arány alkalmazásakor a termékek savszáma 3,8 mg KOH/g volt 16,8 mg KOH/g értékről. Ez 77 %-os konverziót jelent.



26. ábra

A termékek savszámának változása a hőmérséklet, a MeOH/FFA molarány és az alapanyag összetételének függvényében
($P=3$ bar, $LHSV=1,0$ h⁻¹)
($TAN_{HSO}=7,0$ mg KOH/g, $TAN_{GF10}=6,6$ mg KOH/g, $TAN_{GF30}=16,8$ mg KOH/g)



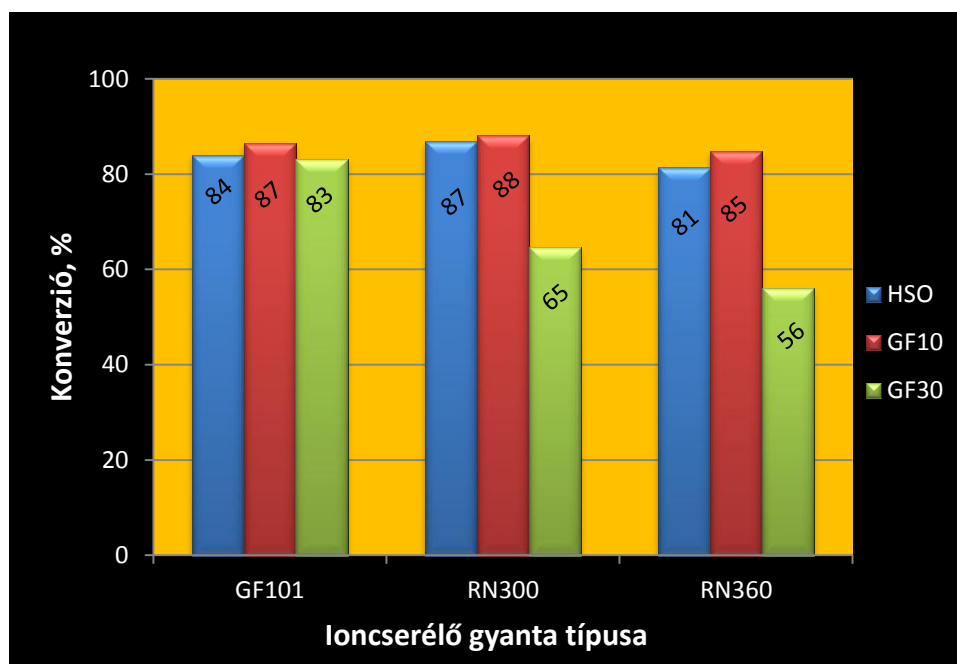
27. ábra

A folyamat konverziójának változása a hőmérséklet, a MeOH/FFA molarány és az alapanyag összetételének függvényében

9.5 A PIGNAT reaktorrendszerrel végzett kísérletek eredményeinek összehasonlítása

A kutatási tevékenység folytatása érdekében elvégeztük a gyanták összehasonlítását. Az egyszerűbb átláthatóság érdekében kiválasztottunk egy kedvező pontot, mely alapján összevetjük az ioncserélő gyanták teljesítményét. Kísérleteink során megállapítottuk, hogy a gyanták optimális működési hőmérséklete 110 °C, mivel a további hőmérsékletemelés hatására a legtöbb esetben nem tapasztalható számottevő savszámcsökkenés. Ebben a hőmérséklettartományban a MeOH/FFA=40 arányhoz tartozó konverzióértékeket választottuk ki összehasonlítás céljából a különböző alapanyagtípusok esetén (28. ábra).

Ezek alapján megállapítottuk, hogy mindhárom ioncserélő gyanta katalizátor esetében a GF10 alapanyag használatakor volt a legnagyobb a konverzió; ennél csak néhány százalékkal alacsonyabb a HSO FFA-tartalmának konverziója.



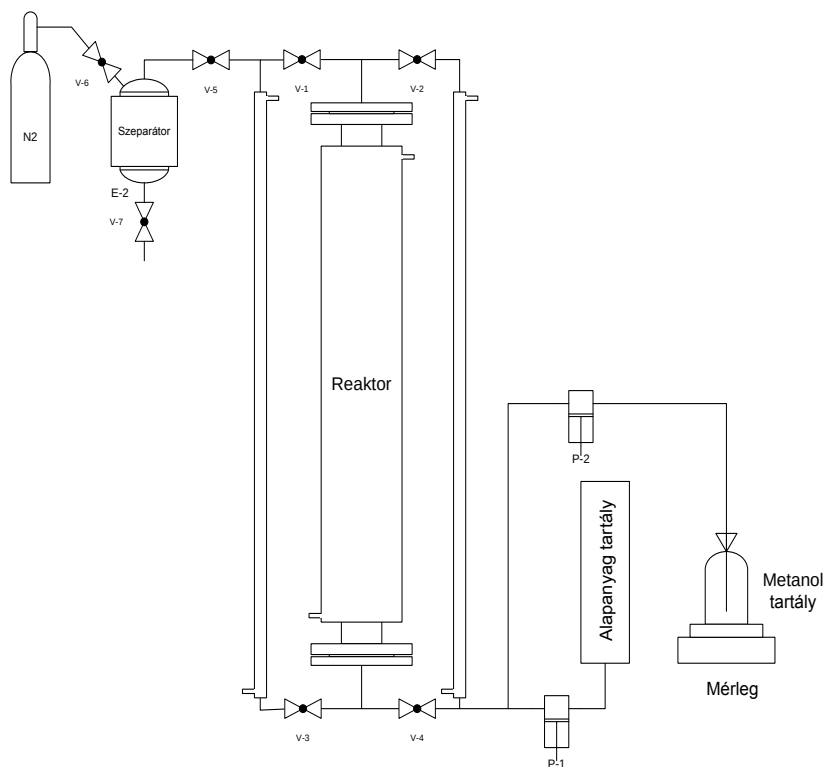
28. ábra
PIGNAT reaktorrendszerrel végzett kísérletekben alkalmazott gyanták teljesítményének összehasonlítása

A PIGNAT berendezéssel végzett előkísérletek alapján arra a következtetésre jutottunk, hogy célszerű lenne a vizsgálatokat méretnövelt reaktorrendszeren is elvégezni. Az irodalmi részben láthattuk, hogy az ilyen típusú kísérletek sokkal nagyobb hatásfokkal, 95%-ot meghaladó konverzióval is lejártszódnak egyes tanulmányok szerint. Esetünkben azonban a konverziók ettől lényegesen elmaradtak. A rossz hatásfok valószínűleg abból adódik, hogy az alkalmazott reaktor nagyon kis keresztmetszetű (15 mm), valamint hogy a reaktorban a reakcióelegy fentről lefelé áramlott. A rossz áramlási viszonyokat igazolják az alapanyagok egyes komponenseinek polimerizációjával képződött „gyantadugók”, melyeket a Lewatit GF 101 és a Treverlyst RN300 gyanta esetében is tapasztaltunk. A méretnövelt reaktorrendszer kialakításánál figyelembe vettük a PIGNAT reaktorrendszer ezen típusú reakciók során felismert hátrányait, és nagyobb keresztmetszet, valamint „upflow” alkalmazásával próbáltuk kiküszöbölni azokat.

Megállapítottuk, hogy mindegyik ioncsereelő gyanta FFA-észterező aktivitása elmarad a szakirodalom alapján elvárható értéktől. A vizsgált ioncsereelő gyanták közül az RN360 jelű gyanta aktivitása volt a legkisebb, ezért további kísérleteinket csak a GF101 és RN300 jelű gyantákkal végeztük el.

9.6 Méretnövelt reaktorrendszer

A Tanszéken rendelkezésre álló reaktorrendszerek, és azok üzemeltetési tapasztalatai alapján a Tanszék dolgozói megterveztek és megépítettek egy 530 cm³ térfogatú csőreaktorral szerelt méretnövelt reaktorrendszert (29-30. ábra). A reaktorcső szerkezeti anyaga saválló acél, belső átmérője 30,5 mm, a hossza pedig 730 mm. A csőreaktort egy cső a csőben hőcserélő formára alakították ki, azaz egy fűtőköpennyel látták el. A reaktor fűtéséről egy hőközlő olajjal töltött termosztát gondoskodott. A V1-V4 golyóscsapok megfelelő nyitásával-zárásával a készülék alkalmas fentről lefelé és alulról felfelé való áramlás megvalósítására a reaktorban. A csőszakaszok nagy részét, a szeparátort és az alapanyagtartályt szintén ellátták köpenyfűtéssel (hőközlő közeg: víz, 60°C). A reaktor nyomásának beállítására nitrogénpárnát alkalmaztunk a szeparátorban. Az alapanyagok betáplálására dugattyús szivattyúkat alkalmaztunk. A triglicerid-tartalmú alapanyagot egy ikerdugattyús, fűthető fejekkel ellátott, állítható lökethosszú szivattyúval tápláltuk be. A metanol betáplálásához egy LKB 2150 típusú HPLC pumpát alkalmaztunk. A betáplált anyagok mennyiségét eltérő módszerekkel ellenőriztük. A triglicerid tartalmú alapanyagot egy skálázott duplafalú fűtött üvegbürettából tápláltuk be. A metanol mennyiségét tömegméréssel ellenőriztük.



P-1: ikerdugattyús szivattyú; P-2: HPLC szivattyú, V1-V7: golyóscsapok

29. ábra
A méretnövelt kísérleti reaktorrendszer egyszerűsített rajza



30. ábra
A méretnövelt kísérleti reaktorrendszer képe

9.6.1 A kísérletek lefolytatása

A triglicerid-tartalmú alapanyagot 60 °C-ra termosztáltuk a homogén alapanyag biztosítása végett. Az ikerdugattyús szivattyú mindkét oldalát egyszerre használtuk a betáplálás nagy térfogatárama miatt. A mennyiséget a lökethossz állításával szabályoztuk. A metanol mennyiségét térfogategységben állítottuk be a HPLC pumpa kezelőfelületén. A szállított mennyiség értékét tömegméréssel ellenőriztük. A V1-V4 golyóscsapokkal beállítottuk a kívánt áramlásirányt. A szeparátorokból történő terméklevételek során a nyomás csökkent, de azt a nitrogénpalackból egy beállított nyomáscsökkentő segítségével beáramló gázzal automatikusan visszaállítottuk a megfelelő értékre.

A kísérletek végrehajtása során a mérendő adatokat mindkét reaktorrendszer esetén 1/4 óránként jegyeztük fel. A műveleti paramétereket a következő pontossággal tudtuk tartani:

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

A kísérletet csak azután kezdtük meg, ha a rendszer állapota állandósult. A laboratóriumi kísérleti berendezésünkben uralkodó állapotot akkor tekintettük állandósultnak, ha az egyes mérési paraméterek értékei legalább 3 órán át már csak az előbb felsorolt határokon belül változtak.

9.6.2 Az ioncserélő gyanta katalizátor betöltése

A méretnövelt berendezés 530 cm³-es reaktorába 380 cm³ ioncserélő gyantát helyeztünk. (Ebben az esetben alulról felfelé áramlott a folyadék.) A reaktor aljára 100 cm³ üveggyöngyöt helyeztünk, amely az előmelegítő zónát alkotta, a felső felét pedig 50 cm³-rel zártuk le.

9.6.3 Termékek stabilizálása

A termékek stabilizálása a PIGNAT SA reaktorrendszerrel végzett kísérletekhez hasonlóan történt.

9.7 Kísérleti program

A viszonylag "kis" méretű reaktorban végzett előkísérletek eredményei alapján meghatároztuk a „kedvezőnek tűnő” paraméterkombinációkat (14. táblázat). A méretnövelt reaktorrendszerben a már vizsgált ioncserélő gyanták közül kettőn elvégeztük a kísérleteket a megfelelőnek talált műveleti paraméterkombinációk mellett. Ezen kívül egy újabb ioncserélő gyantán is végeztünk kísérleteket (CHEMRA Treverlyst XS10200).

9.7.1 Kísérletek méretnövelt reaktorrendszerben (összehasonlító kísérlet)

Kísérleteink során először megvizsgáltuk a két, a PIGNAT reaktorrendszerben is alkalmazott ioncserélő gyanta (Lewatit GF 101 és Treverlyst RN 300) katalitikus aktivitását három-három alapanyag (HSO, GF10, GF30) esetén. A kísérletek hőmérsékletének a mindkét gyanta esetén kedvezőnek talált 110 °C-ot választottuk (14. táblázat). A metanol/FFA molarány értéke 13 és 40 volt. A 13-as MeOH/FFA molarány érték az 1,5 tömegaránynak felel meg, melyet az ioncserélő gyanta gyártójának ajánlása alapján alkalmaztunk. Előkísérletek alapján a nyomás értékét 3 bar-nak választottuk. A reaktor áramlását alulról felfelé irányúnak („upflow”) választottuk a jobb fázisérintkezés elérése végett. Továbbá "upflow" irány választásával a nyomásesés növekedését is minimalizálni kívántuk, mivel azt feltételeztük, hogy a nyomás növekedése megmozdítja a katalizátorágyat, így megszünteti a kezdődő dugulás állapotát.

14. táblázat
Műveleti paramétertartomány

Műveleti paraméter	Érték
Hőmérséklet, °C	110
MeOH/FFA molarány	13, 40
Folyadékterhelés*, h ⁻¹	1,0
Nyomás, bar	3,0

* A folyadékterhelést csak az növényolaj/zsír alapanyagra értelmeztük,
a metanol mennyiségét nem vettük figyelembe

Ezen kísérletsorozat során is vizsgáltuk az alapanyagok FFA-konverzióját, melyet a savszám változásával figyeltünk meg. Minden esetben kedvező eredményeket értünk el, mert valamennyi terméknek kisebb volt a savszáma, mint 2,1 mg KOH/g (15. táblázat), ami kb. 1% FFA-tartalmat jelent. Mivel a lúgos átészterező technológiát alkalmazó biodízel üzemekben 2% alatti FFA-tartalmú alapanyagot tudnak feldolgozni, megállapítható, hogy a kísérleti közti termék valóban teljesíti ezt a kritériumot. A termékek savszámát összehasonlítottuk a PIGNAT reaktoron nyert eredményekkel [MeOH/FFA: 10 (kis reaktor)≈13 (nagy reaktor) feltételezéssel élve]. Minden esetben kedvezőbb eredményeket értünk el a méretnövelt reaktorrendszer alkalmazásával (kivéve a BDR-12/7 termék esetében. Ennek oka az lehetett, hogy ez volt az első mérési pont a sorozatából, és feltételezhetően még nem érte el a katalizátor a maximális aktivitását). A szembetűnő változás a GF30 alapanyag esetén jelentkezett. A termékek FFA-tartalom értékei egy minimum intervallumban jelentkezték (0,25 – 1%).

A méretnövelt reaktorrendszerben végzett kísérletek során a várt eredményeket kaptuk - ellentétben a PIGNAT reaktornál tapasztaltakkal -, miszerint a metanol felesleg növelése kedvezett a reakciónak. Ennek magyarázata a reaktor méretében és az áramlási irány megválasztásában keresendő, mivel ilyen feltételek között kedvezőbb áramlási viszonyok tudtak kialakulni (nagyobb átmérőjű és hosszúságú ioncserélő gyantaágy).

A GF30 alapanyag feldolgozása során is kedvező eredményeket értünk el mindkét katalizátor alkalmazásakor; a termékek savszáma 0,7-1,7 mg KOH/g között változott, ami kb. az 1/3-a a kisebb méretű reaktorban előállított minták savszámához képest. Az alapanyag FFA-tartalma hatással volt a termékek szabadzsírsav-tartalmára, de csak kis mértékben volt nagyobb GF30 esetén. A gyártók többlépéses előészterezést ajánlanak 2-3 reaktor

alkalmazásával. Esetünkben egy reaktor alkalmazásával a termékek FFA-tartalma - a keletkezett víz és az egyensúlyi reakció miatt - nem csökkenthető nagyobb mértékben, ehhez több reaktorra és a vízelválasztó lépésekre lenne szükség.

A nyert eredmények alapján megállapítottuk, hogy azonos alapanyagok és műveleti paraméterek esetén a Treverlyst RN300 jelű gyanta alkalmazásakor nyertük a kedvezőbb eredményeket. A termékek (kivéve a BDR-12/7) FFA-tartalma 0,25-0,85% között változott, ami kielégíti a lúgos átészterezés alapanyagával szemben támasztott követelményeket.

15. táblázat
Méretnövelt kísérleti berendezésen elért eredmények: Savszám, FFA-tartalom
(T = 110°C, P = 3 bar, LHSV = 1,0 h⁻¹)

Minta jele	Katalizátor	Alapanyag	MeOH/FFA mólarány	Savszám, mg KOH/g	FFA-tartalom, %	*Előkísérleti savszám, mg KOH/g
BDR-12/1	RN300	HSO	13 (1,5-szeres tömeg)	0,7	0,35	1,3
BDR-12/2	RN300	HSO	40,0	0,7	0,35	0,9
BDR-12/3	RN300	GF10	13 (1,5-szeres tömeg)	1,0	0,50	1,2
BDR-12/4	RN300	GF10	40,0	0,5	0,25	0,8
BDR-12/5	RN300	GF30	40,0	0,7	0,35	6,3
BDR-12/6	RN300	GF30	13 (1,5-szeres tömeg)	1,5	0,75	4,4
BDR-12/7	GF101	HSO	13 (1,5-szeres tömeg)	2,1	1,05	1,9
BDR-12/8	GF101	HSO	40,0	1,1	0,55	1,1
BDR-12/9	GF101	GF10	13 (1,5-szeres tömeg)	1,5	0,75	1,6
BDR-12/10	GF101	GF10	40,0	0,7	0,35	0,9
BDR-12/11	GF101	GF30	40,0	0,9	0,45	3,0
BDR-12/12	GF101	GF30	13 (1,5-szeres tömeg)	1,7	0,85	3,9

***A PIGNAT reaktorrendszerrel nyert kedvező eredmények**

9.7.2 Treverlyst XS10200 jelű ioncserélő gyantán végzett kísérletek és eredményeik

Az XS10200 jelű gyantával csak a méretnövelt reaktorrendszerben végeztünk kísérleteket három alapanyaggal (HSO, GF10, GF30). Ezek savszáma azonban eltért a PIGNAT SA reaktorrendszerben alkalmazott alapanyagokétól:

- TAN(HSO) = 10,8 mg KOH/g
- TAN(GF10) = 7,15 mg KOH/g
- TAN(GF30) = 18,52 mg KOH/g

Állandó nyomás, folyadékterhelés és MeOH/FFA molarány mellett vizsgáltuk, hogy a hőmérséklet változtatásának hatására az adott alapanyagok esetén milyen FFA-konverziók érhetők el. A reakciósorozat műveleti paramétereit a 16. táblázat tartalmazza.

16. táblázat
Műveleti paraméterek

Műveleti paraméter	Érték
Hőmérséklet, °C	100, 110, 120, 130
MeOH/FFA molarány	13
Folyadékterhelés*, h ⁻¹	1,0
Nyomás, bar	3,0

* A folyadékterhelést csak az növényolaj/zsír alapanyagra értelmeztük,
a metanol mennyiségét nem vettük figyelembe

Összesen 12 db mintát készítettünk eltérő alapanyagok felhasználásával és különböző műveleti paraméterek mellett (7. melléklet).

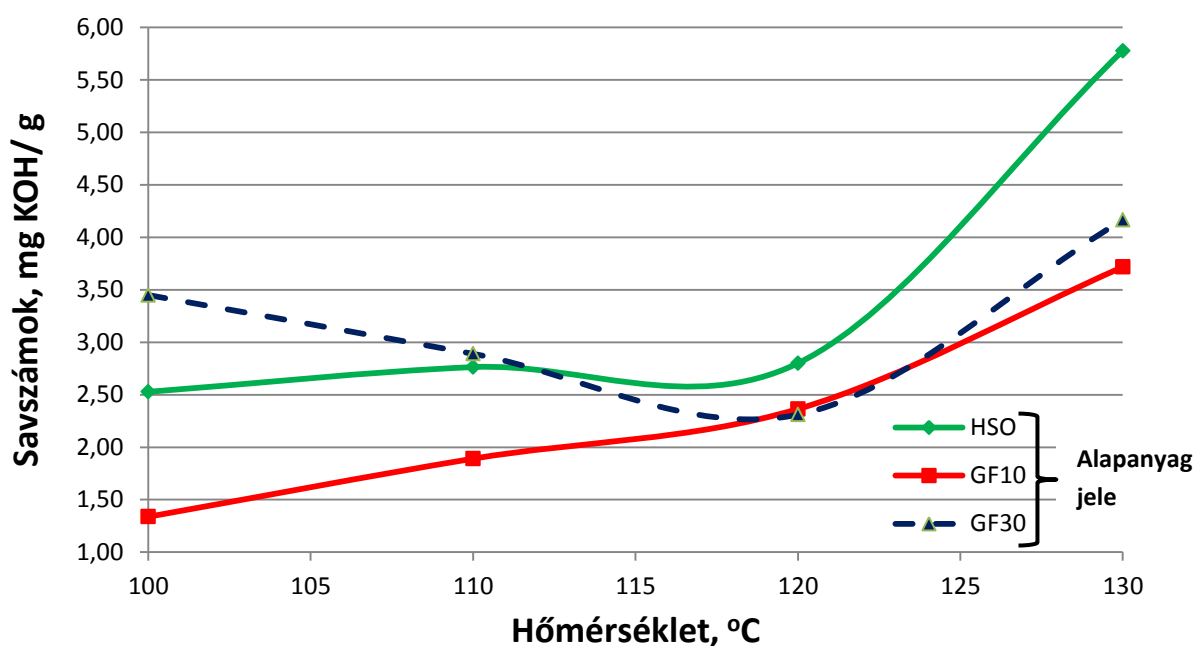
A vizsgált műveleti paramétertartományon minden esetben jelentősen csökkent a termékek savszáma (FFA-tartalma) az alapanyagokéhoz képest (31. ábra). Megállapítottuk, hogy a katalizátor 100 °C-on már aktív, és 120 °C-nál magasabb hőmérséklet alkalmazása nem javasolt, mert több esetben a 130 °C-on nyert termékek savszáma nagyobb volt a 100, 110 és 120 °C-on nyert termékekéhez képest (nem nőtt már a konverzió a hőmérséklet növelésével). 110-120 °C között a várt eredményeket kaptuk a GF30 alapanyagú minták esetében

(hőmérséklet nő → konverzió nő), azonban a HSO és GF10 alapanyagból nyert termékminták esetében ellentétes tendencia volt megfigyelhető.

HSO esetében 100, 110 és 120 °C-on volt a legnagyobb a konverzió, ekkor 2,53-2,80 mg KOH/g értékre csökkent a savszám 10,8 mg KOH/g értékről. (Ez 74-76,6 % konverziót jelentett) (32. ábra).

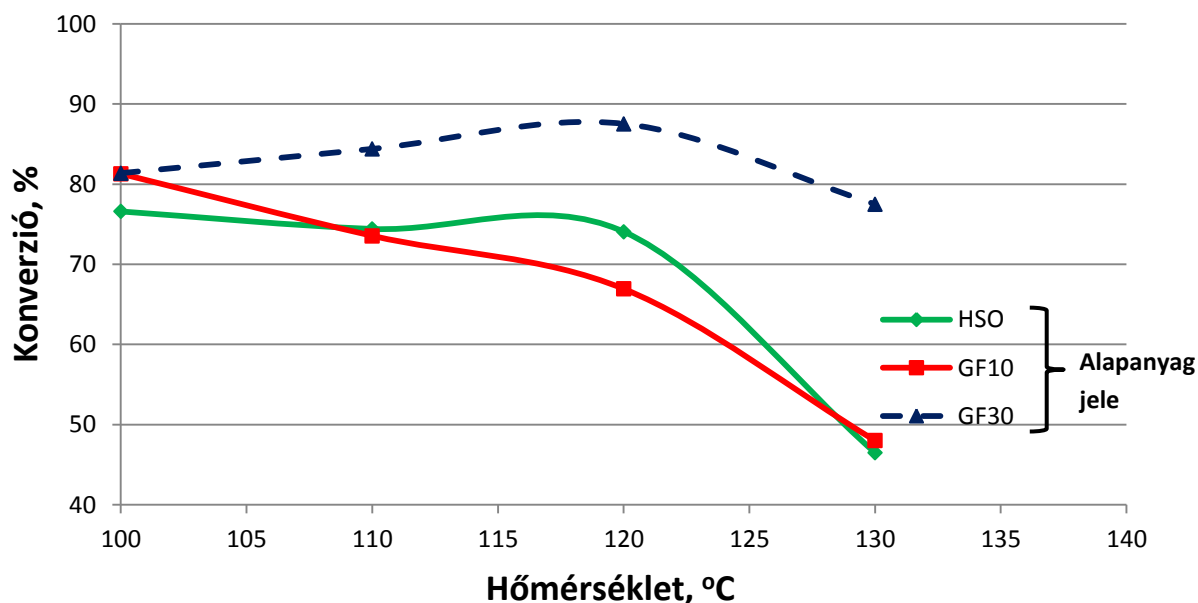
A GF10 alapanyag esetén hasonló volt a tendencia, mint HSO alapanyag esetén. 100 °C-on adott 13-as MeOH/FFA arány alkalmazásával 1,34 mg KOH/g volt a savszám. (Alapanyagé: 7,15 mg KOH/g). Ez 81,3 %-os konverziót jelentett. (32. ábra)

GF30 alapanyag esetén 100–120 °C hőmérséklettartományban a hőmérséklet növekedésével erőteljesen nőtt a konverzió, azonban 120–130 °C-ig csökkent. A legnagyobb konverzió 120 °C-on volt: a termék savszáma 2,31 mg KOH/g-ra csökkent az alapanyag 18,52 mg KOH/g értékéről. Ez 87,5 %-os konverziót jelentett (32. ábra).



31. ábra

A termékek savszámának változása a hőmérséklet és az alapanyag összetételének függvényében
($P=3$ bar, $LHSV=1,0$ h⁻¹, MeOH/FFA=13)
($TAN_{HSO}=10,85$ mg KOH/g, $TAN_{GF10}=7,15$ mg KOH/g, $TAN_{GF30}=18,52$ mg KOH/g)

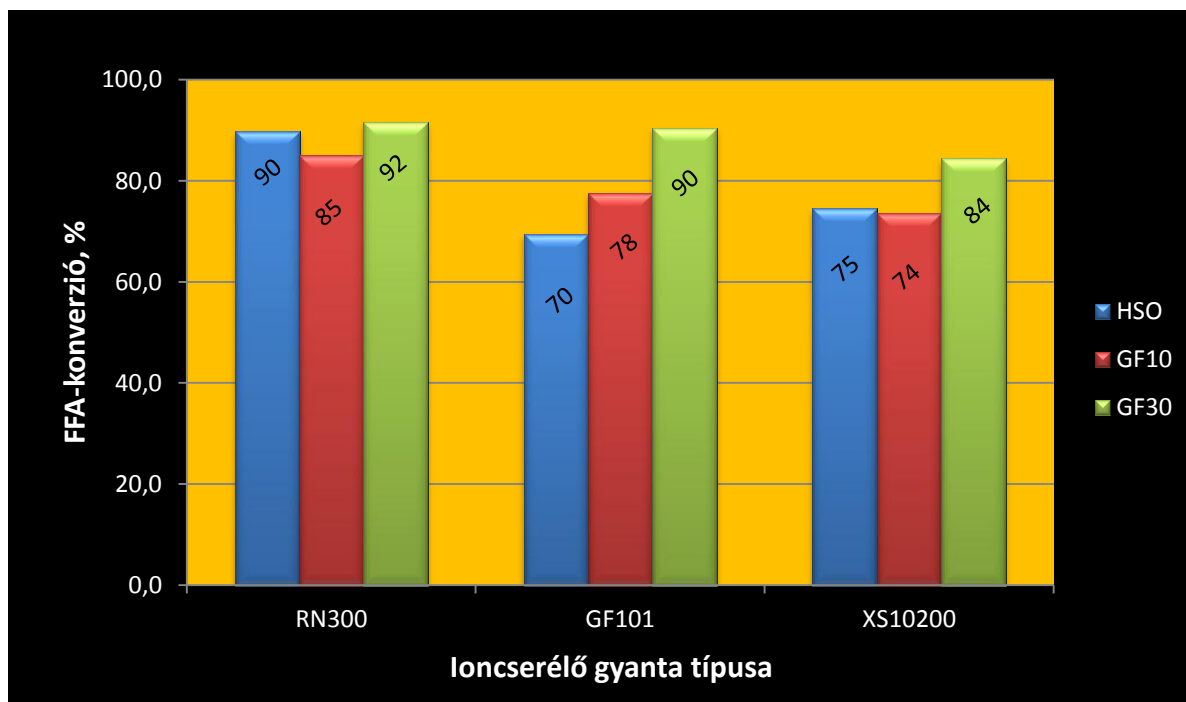


32. ábra
 A termékek konverziójának változása a hőmérséklet és az alapanyag összetételének függvényében
 (P=3 bar, LHSV=1,0 h⁻¹, MeOH/FFA=13)
 (TAN_{HSO}=10,85 mg KOH/g, TAN_{GF10}=7,15 mg KOH/g, TAN_{GF30}=18,52mg KOH/g)

9.8 A méretnövelt reaktorrendszerrel elért eredmények összehasonlítása

Az eredmények összehasonlításakor arra törekedtünk, hogy csak azokat az adatokat vonjuk be az értékelésbe, amelyeket mindhárom ioncserélő gyantakatalizátor esetében azonos műveleti paraméterek mellett kaptunk. Ezért a GF101 és RN300 jelű ioncserélő gyantáknál csak a 13-as MeOH/FFA mólaránynál mért adatokat, míg az XS10200 jelű gyanta esetében csak a 110 °C-on mért adatokat használtuk fel az összehasonlítás során. Az összevetett értékeket táblázatban foglaltuk (10. melléklet).

Az összehasonlítás alapjául a konverziók szolgáltak (33. ábra), mivel a különböző típusú ioncserélő gyanták esetében alkalmazott alapanyagok savszáma nem volt azonos.



33. ábra

A méretnövelt reaktorban alkalmazott ioncserélő-gyanták aktivitásának összehasonlítása

A 30. ábrán látható, hogy a HSO, a GF10, de még a GF30 alapanyag esetén is a legnagyobb konverziót az RN300 jelű gyanta alkalmazásával érték el. Minden gyantán a GF30 alapanyag FFA-tartalma csökkent a legnagyobb mértékben. Megfigyelhető, hogy az RN300 és az XS10200 jelű gyantánál a használt sütőolajban lévő szabadzsírsavak konverziója nagyobb volt, mint a GF10 alapanyagban. Ez a tendencia fordított volt a GF101 jelű gyantánál.

A kapott adatok alapján megállapítottuk, hogy az RN300 jelű ioncserélő gyantán volt a legnagyobb FFA-konverzió, ezért célszerű ezt a gyantát a későbbiekben tovább vizsgálni, például tartamkísérletekben.

Megállapítottuk, hogy az észterezés során nagy konverziót sikerült elérni, mivel jelentősen sikerült lecsökkenteni az alapanyagok FFA-tartalmát. Az észterezés termékét a további feldolgozás előtt vízteleníteni kell a káros mellékreakciók elkerülése érdekében.

10 Összefoglalás

Előkísérleteinket a PIGNAT SA francia gyártmányú reaktorrendszerben végeztük, melyben három, különböző tulajdonságú kationcserélő gyantát (GF 101, RN300 és RN360) vizsgáltunk. Célunk az ioncserélő gyanták észterező aktivitásának vizsgálata és a kedvező műveleti paraméterek meghatározása volt különböző alapanyagok esetén. Az eredmények azt mutatták, hogy a legnagyobb konverziót 110 °C-on az RN300 jelű gyanta és a HSO, valamint a GF10 – mint alapanyag – alkalmazásakor értük el. A GF30 alapanyag esetén egyik alkalmazott ioncserélő gyantán sem sikerült kielégítően alacsony savszámot – ezáltal megfelelően nagy FFA-konverziót – elérni. Ezért további kutatásainkat az előkísérletek során legaktívabb (GF 101, RN300), valamint további egy (XS10200) gyanta felhasználásával méretnövelt reaktorrendszerben folytattuk le, a PIGNAT reaktorrendszerben meghatározott optimális műveleti paraméterek mellett ($T = 110^{\circ}\text{C}$, $P = 3 \text{ bar}$, $\text{LHSV} = 1,0 \text{ h}^{-1}$). Az itt kapott eredmények alapján megállapítottuk, hogy a méretnövelt reaktorrendszerben kapott kísérleti savszámértékek és konverziók felülmúlták az előkísérlet során elérteket, kifejezetten a GF30 alapanyag alkalmazása esetén. A legnagyobb aktivitása itt is az RN300 jelű gyantának volt. A nagyobb konverziók alátámasztották azt a korábbi elképzelésünket, miszerint a rossz áramlási viszonyok okozták az alapanyagok szabadzsírsav-tartalmának nem megfelelő mértékű átalakulását.

A méretnövelt reaktorrendszerben végzett kísérleteink alapján megállapítottuk, hogy az összes vizsgált gyanta alkalmas mindhárom alapanyag FFA-tartalmát 2% alá csökkenteni. Ezért a közeljövőben ezen hulladékszegény eljárások biodízel-üzemekbe való integrálása megvalósulhat, ami az üzemek bővítését, komplexitásának növelését vonja maga után.

11 Javaslatok a kutatási tevékenység folytatására

A kutató munkánk elvégzése után több lehetséges irányvonalat javasolunk az általunk végzett tevékenység folytatására. Ezek a következők:

- Javasoljuk a reakciók számára káros alapanyag-szennyezők és azok megengedhető legmagasabb koncentrációjának meghatározását.
- Javasoljuk a folyadékterhelés-változtatás reakcióra gyakorolt hatásának részletes vizsgálatát.
- Újabb kísérletsorozatok elvégzését javasoljuk a meglévőtől eltérő összetételű zsír-komponens felhasználásával.
- Javasoljuk az CHEMRA Treverlyst RN300 jelű gyanta további vizsgálatát a méretnövelt reaktorrendszerben.
- Átészterezési kísérletek elvégzését javasoljuk az előészterezett termékekkel.
- Javasoljuk hosszabb időtartamú (300-400 óra) kísérletsorozatok lefolytatását.

Irodalomjegyzék

- [1] Luque, R., Campelo, J., Clark, J.: „Handbook of biofuels production – Processes and technologies”, **2011.**,
- [2] Hancsók J., Krár M., Magyar Sz.: „BIO-MOTORHAJTÓANYAGOK – JELEN ÉS A JÖVŐ”, I. Ökenergetikai és IX. Biomassza Konferencia, Sopron, **2006. március 1-3.**
- [3] Solymosi, P., Hancsók, J.: „Hulladék trigliceridek motorhajtóanyag célú hidrogénezésének vizsgálata”, „Környezetbarát anyagok és technológiák” konferencia és 56. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés, Veszprém, **2013. július 2.**
- [4] Shell Issue: „What role in the future energy mix? – Facts, trends and perspectives”, **october 2012.**
- [5] Council of the European Union: „Proposal for a Directive of the European Parliament and of the Council amending Directive 98/70/EC relating to the quality of petrol and diesel fuels and amending Directive 2009/28/EC on the promotion of the use of energy from renewable sources (first reading)” 10300/14
- [6] Council of the European Union: „Proposal on indirect land-use change: Council reaches agreement”, 7550/14, Luxembourg, **13 June 2014.**
- [7] <http://hu.wikipedia.org/wiki/D%C3%ADzelmotor>
Letöltés dátuma: **2014. szeptember 5.**
- [8] http://www1.eere.energy.gov/vehiclesandfuels/pdfs/basics/jtb_diesel_engine.pdf,
Letöltés dátuma: **2014. szeptember 5.**
- [9] http://en.wikipedia.org/wiki/Fuel_efficiency, Letöltés dátuma: **2014. szeptember 7.**
- [10] Sunggyu, L., Speight, J. G., Loyalka, S. K.: „Handbook of alternative fuel technologies”, Second Edition
- [11/a] Hancsók, J., Hegedűsné Róka, I., Varga, Z.: „Biodízelgyártás: illúzió vagy realitás?”, MOL Szakmai Tudományos Közlemények, **2000.**, 88-112. o.
- [11/b] Connemann, J., Fischer, J.: „Biodiesel in Europe 1998, Biodiesel Processing Technologies”, Int. Liquid Biofuels Congress, **1998.**
- [12] Kovács Ferenc: „Növényolaj-zsírsav-metilészterek előállítása és vizsgálata”, Doktori értekezés, Pannon Egyetem könyvtára, **2006.**
- [13] Hancsók, J.: „Modern, liquid fuels of internal combustion engines” Mobility and Environment – Special edition of Hungarian Science, **2012**, 7, 161-175.

- [14] Dr. Hancsók Jenő: Biohajtóanyagok szerepe a fenntartható fejlődésben. Vitafórum, Nemzeti Kutatási Technológiai Hivatal, Budapest, **2005. október 25.**
- [15] <http://biofuel.org.uk/first-generation-biofuel.html>
Letöltés dátuma: **2014. szeptember 10.**
- [16] Hancsók J, Krár M, Magyar S, Boda L, Hollo A, Kallo D: „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: (1-2) pp. 148-152, **2007.**
- [17] Roland A. Jansen: „Second Generation Biofuels and Biomass - Essential Guide for Investors, Scientists and Decision Makers”, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2013.**
- [18] EDER Barbara – SCHULZ Franz: A növényolaj mint hajtóanyag. CSER Kiadó, Budapest, **2005.**
- [19] <http://www.energiacentrum.com/biouzemanyag/novenyolaj-biodizel-bio-uzemanyagok-motorhajtasi-vagy-futesi-cellal-esetleg-statikus-allapotu-kogeneracios-kiseromuben-m/>, Letöltés dátuma: **2014. szeptember 10.**
- [20] Kovács S. – Boda L. – Leveles L. – Thernesz A. – Hancsók J. **(2010)**: Catalytic Hydrotreating of Triglycerides for the Production of Bioparaffin Mixture. Chemical Engineering Transactions. 21, 1321–1326.
- [21] Kovács S. – Kasza T. – Thernesz A. – Wahlné Horváth I. – Hancsók J. **(2011)**: Fuel Production by Hydrotreating of Triglycerides on NiMo/Al₂O₃/F Catalyst. Chemical Engineering Journal. 176–177, 237–243.
- [22] Krár M. – Kovács S. – Kalló D. – Hancsók J. **(2010)**: Fuel Purpose Hydrotreating of Sunflower Oil on CoMo/Al₂O₃ Catalyst. Bioresources Technology. 101, 23, 9287–9293
- [23] <http://www.biobutanol.com/>, Letöltés dátuma: **2014. szeptember 10.**
- [24] http://en.wikipedia.org/wiki/Butanol_fuel, Letöltés dátuma: **2014. szeptember 12.**
- [25] U.S. Energy Information Administration: „Biofuels Issues and Trends”, **october 2012.**
- [26] <http://www.zoldauto.info/technologiak/biodizel>
Letöltés dátuma: **2014. szeptember 12.**
- [27] http://gain.fas.usda.gov/Recent%20GAIN%20Publications/Biofuels%20Annual_The%20Hague_EU-27_8-13-2013.pdf
GAIN Report, EU Biofuels Annual 2013
Letöltés dátuma: **2014. szeptember 12.**
- [28] <http://www.gembloux.ulg.ac.be/pt/appo/Menu/courrier/2013/1.invitation%20reunion%20janvier/PDF/APPO%202013%20%20Les%20enjeux%20de%20la%20production%20de%20biodies20biodiesel%20-%20Raffaello%20GAROFALO.pdf>

Letöltés dátuma: **2014. szeptember 15.**

- [29] <http://www.greenfo.hu/hirek/2011/07/30/kisutottuk-ide-vele>

Letöltés dátuma: **2014. szeptember 15.**

- [30] Srivastava, S. P., Hancsók, J.: „Fuels and Fuel-Additives”, Published by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, **2014.**

- [31] <http://collections.infocollections.org/ukedu/en/d/Jnr18se/3.3.html>

Letöltés dátuma: **2014. szeptember 20.**

- [32] <http://www.berkeleybiodiesel.org/advantages-and-disadvantages-of-biodiesel.html>][<http://www.biodiesel-energy-revolution.com/disadvantages-of-biodiesel.html>]

Letöltés dátuma: **2014. szeptember 20.**

- [33/a] Kovács F., Hancsók J.: A repce- és napraforgóolaj átészterezése motorhajtóanyaggá, Veszprémi Egyetem, Ásványolaj- és Széntechnológiai Tanszék, H-8200, Veszprém, Pf. 158., **2003.**

- [33/b] Hancsók, J., Kovács, F. : "A biodizel", tanulmány, BME OMIKK Környezetvédelmi Füzetek, (ISBN 963 593 473 4), Budapest, **2002.** január, 56. oldal.

- [34] http://www.sbebioenergie.de/download/file_1_35.pdf?PHPSESSID=98f2319d9b5bc075b977cb63bf5a62d8

Letöltés dátuma: **2014. szeptember 22.**

- [35] Fangrui Ma, Milford A. Hanna: „Biodiesel production: a review”, **1999.**

- [36] Ashok Pandey: „Handbook of Plant-Based Biofuels”, CRC Press, **2009.**

- [37] Lotero, E., Liu, Y., Lopez, D.E., Suwannakarn, K., Bruce, D.A., Goodwin, J.G. Jr.: „Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis”, Ind. Eng. Chem. Res. **2005**, 44, 5353-5363.

- [38] Nalan Özbay, Nuray Oktar, N. Alper Tapan: „Esterification of free fatty acids in waste cooking oils (WCO): Role of ion exchange resins”, **2007.**

- [39] Knothe, G., Gerpen, J. V., Krahl, J.: „The Biodiesel Handbook”, AOCS Press, **2005**, 40-43.o.

- [40] Marchetti, J.M., Miguel, V.U., Errazu A.F.: „Possible methods for biodiesel production”, Renewable and Sustainable Energy Reviews 11(2007)1300-1311, **2005.**

- [41] Marchetti, J.M., Errazu A.F.: „Esterification of free fatty acids using sulfuric acid as catalyst in the presence of triglycerides”, Biomass and Bioenergy 32 – 892-895. o., **2008.**

- [42] Zhen Fang: „Pretreatment Techniques for Biofuels and Biorefineries”, ISBN 978 3 642 32734 6

- [43] Yuan, X., Liu, J., Zeng, G., Shi, J., Tong, J., Huang, G.: „Optimization of conversion of waste rapeseed oil with high FFA to biodiesel using response surface methodology”, **2007.**

- [44] Bhosle, B.M., Subramanian, R.: „New approaches in deacidification of edible oils - a review”, *Journal of Food Engineering* – 481-494. o., **August 2005**.
- [45] Rodrigues, C.E.C., Goncalves, C.B., Batista, E., Meirelles, A.J.A.: „Deacidification of Vegetable Oils by Solvent Extraction”, *Recent Patents on Engineering* – 95-102. o., **2007**.
- [46] Russbueltdt, B., Hoelderich, W.F.: „New sulfonic acid ion-exchange resins for the preesterification of different oils and fats with high content of free fatty acids”, *Applied Catalysis A: General*, Volume 362, Issues 1–2, 30 **June 2009**, 47–57.
- [47] Kouzu, M., Nakagaito, A., Hidaka, J.: „Pre-esterification of FFA in plant oil transesterified into biodiesel with the help of solid acid catalysis of sulfonated cation-exchange resin”, *Applied Catalysis A: General* - Volume 405, Issues 1–2, **3 October 2011**, 36–44.
- [48] Shibasaki-Kitakawa, N., Kanagawa, K., Nakashima, K., Yonemoto, T.: „Simultaneous production of high quality biodiesel and glycerin from *Jatropha* oil using ion-exchange resins as catalysts and adsorbent”, *Bioresource Technology* - Volume 142, **August 2013**, 732–736.
- [49] FACT Foundation and individual authors: „The *Jatropha* Handbook – From Cultivation to Application”, **april 2010**.
- [50] Watanabe, Y., Pinsirodom, P., Nagao, T., Yamauchi, A., Kobayashi, T., Nishida, Y., Takagi, Y., Shimada, Y.: „Conversion of acid oil by-produced in vegetable oil refining to biodiesel fuel by immobilized *Candida antarctica* lipase”, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, **october 2006**.
- [51] Shibasaki-Kitakawa, N., Hiromori, K., Ihara, T., Nakashima, K., Yonemoto, T.: „Production of high quality biodiesel from waste acid oil obtained during edible oil refining using ion-exchange resin catalysts”, *Fuel* - Volume 139, 1 **January 2015**, 11–17.
- [52] Lianhua, L., Pengmei, L., Wen, L., Zhongming, W., Zhenhong, Y.: „Esterification of high FFA tung oil with solid acid catalyst in fixed bed reactor”, *Biomass and Bioenergy* - Volume 34, Issue 4, **April 2010**, 496–499.
- [53] Marchetti, J.M., Miguel, V.U., Errazu, A.F.: „Heterogeneous esterification of oil with high amount of free fatty acids”, *Fuel* - Volume 86, Issues 5–6, **March–April 2007**, 906–910.

Mellékletek

1. melléklet Magyarországon érvényes biodízel szabvány (MSZ EN 14214:2013)

Jellemző	Mértékegység	Követelmények		Vizsgálati módszer
		legalább	legfeljebb	
Észtartalom	% (m/m)	96,5	-	EN 14103
Sűrűség 15 °C-on	g/m ³	0,860	0,900	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Kinematikai viszkozitás 40 °C-on	mm ² /s	3,50	5,00	EN ISO 3104
Lobbanáspont	°C	101	-	prEN ISO 3679
Kéntartalom	mg/kg	-	10,0	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Kokszosodási maradék (10 %-os lepárlási maradékból)	% (m/m)	-	0,30	EN ISO 10370
Cetánszám		51,0	-	EN ISO 5165
Szulfáthamu-tartalom	% (m/m)	-	0,02	ISO3987
Víztartalom	mg/kg	-	300	EN ISO 12937
Összes szennyeződés	mg/kg	-	20	EN 12662
Rézlemez-korrózió (3 óra, 50 °C)	fokozat	1. osztály		EN ISO 2160
Oxidációs stabilitás, 110 °C	óra	8,0	-	EN 14112
Savszám	mg/g KOH	-	0,50	EN 14104
Jódszám	g I ₂ /100 g	-	120	EN 14111
Linolénsav-metilészter	% (m/m)	-	12,0	EN 14103
Politelítetlen-metilészter (>=4 kettős kötés)	% (m/m)	-	1	
Metanoltartalom	% (m/m)	-	0,20	EN 14110
Monoglicerid-tartalom	% (m/m)	-	0,70	EN 14105
Diglicerid-tartalom	% (m/m)	-	0,20	EN 14105
Triglicerid-tartalom	% (m/m)	-	0,20	EN 14105
Szabad glicerintartalom	% (m/m)	-	0,02	EN 14105 EN 14106
Összes glicerintartalom	% (m/m)	-	0,25	EN 14105
I. fémcsoport (Na+K)	mg/kg	-	5,0	EN 14108 EN 14109
II. fémcsoport (Ca+Mg)	mg/kg	-	5,0	pr EN 14538
Foszfortartalom	mg/kg	-	4,0	EN 14107

2. melléklet

Alapanyagok előkészítése

A különböző triglicerid-tartalmú alapanyagok katalitikus átalakítását megelőzi azok megfelelő előkészítése és tisztítása, melyet alapvetően azok minősége határoz meg. Az előkészítést befolyásoló fontosabb minőségi jellemzők a következők:

- halmazállapotuk környezeti hőmérsékleten,
- nedvesség, különböző szennyeződések,
- szag,
- szabad zsírsavtartalom (magas szabad zsírsavtartalom speciális hidrokrakkolás esetében előnyös is lehet)

A különböző eredetű triglicerid-tartalmú alapanyagok esetében a következő tisztítási és előkészítési lépések az ismertek:

- növényolajok: nyálkátlanítás, finomítás;
- használt sütóolajok és sütőzsírok (yellow grease): derítés, szűrés, víztelenítés,
- állati zsiradékok: különböző előkészítő eljárások,
- csapda-zsiradék (brown grease): derítés, szűrés, víztelenítés, nyálkátlanítás, szagtalanítás

Az állati zsiradékok nagy mennyiségben tartalmaznak telített zsírsavakat, és általában szobahőmérsékleten szilárd halmazállapotúak. Ez problémákhoz vezethet a feldolgozás során. Ezen kívül bekerülési költségük is nagyobb, mint a növényolajoké.

A használt sütóolaj mint veszélyes hulladék viszont bekeverve alkalmazható biodízel alapanyagként. Ezért az nagymértékben csökkenteni tudja a biodízel előállítás költségeit. Figyelembe kell venni azonban, hogy a használt sütóolajban rendkívül sok lehet a biodízel gyártás céljából nem kívánatos anyag pl: víz, szilárd szennyeződések stb.

Mivel az alapanyag ára kb. 60-80% ban meghatározza a biodízel gyártás teljes költségét, ezért nagyon fontos, hogy megfelelően válasszunk alapanyagot.

3. melléklet

A PIGNAT reaktorrendszer bemutatása

Folyadékbetápláló rendszer

A folyadékellátó rendszer termosztált üveg tartályból, tömegmérőkből (ST1, ST2), betápláló szivattyúkból (P1, P2) valamint térfogat-áramlásmérőkből (FT14, FT24) áll. A folyadék betáplálás nincs közvetlenül szabályozva, csak a térfogatáram kerül kijelzésre. A térfogatáramot a kezelő (operátor) állíthatja be a szükséges értékre elektronikusan egy frekvenciaszabályozóval, illetve – szükség esetén – a szivattyú mechanikus szabályozója segítségével.

A folyadékot szállító csőrendszer állandó hőmérsékletét fűtőszálak (THC11, THC12) biztosítják. Az operátor ezek teljesítményét szabályozhatja, attól függően, hogy milyen folyadékok vannak a rendszerben. A fűtőszálakkal legfeljebb 120 °C hőmérséklet állítható be.

A tömegmérők jelzik, ha kiürültek a tartályok, illetve rajtuk keresztül ellenőrizhető a szivattyúk megfelelő működése. Amennyiben a PLC a szivattyú elindítása során nem érzékel tömegváltozást, az automata rendszer azt az információt küldi, hogy a szivattyú nem működik megfelelően, és ezáltal „flow rate” (anyagáram) hibaüzenetet fog jelezni.

Mindkét reaktor esetében egyedi, termosztált vizes, fűtésre illetve hűtésre is alkalmas rendszer gondoskodik a tartályok (alapanyag, termék) megfelelő hőmérsékleten tartásáról. A szeleprendszer (V41, V42 V43, V44, V45) beállításával a kezelő egymástól függetlenül fűtheti vagy hűtheti a két reaktorkör egyes tartályait.

A betáplált anyagban lévő víz eltávolítására a tartályok szárító molekulaszitával láthatóak el.

Gázellátó rendszer

Minden reaktorhoz három különböző gázellátó rendszer csatlakozik [nitrogén (N₂), hidrogén (H₂), kén-hidrogén (H₂S)].

Mindhárom gázellátó rendszer a következőkből áll:

- szabályozószelep a nyomás és az anyagáram szabályozására (PI1, PI2, PI3),
- molekulaszita (MS1, MS2, MS3),
- kézi szabályozású gömbszelep a tömegáram-szabályozók kizárására (2 db),
- tömegáram-szabályozók (2 db).

A szabályozót minden esetben az adott gáz szabályozására kalibrálták, így az operátor pontos anyagáramokról értesül.

A nitrogén ellátó rendszerhez kapcsolódó inert gázrendszer a következőkre használható:

- tartályok (alapanyag, termék) inertizálására (átbuborékoltatás),
- a H_2 és H_2S csővezetékek átöblítésére.

A nitrogén térfogatáramát két rotaméteren (FI1, FI2) követhetjük figyelemmel.

A reaktorok

A reaktorrendszer két reaktorból és három fűtőegységből áll. Mindkét reaktort egy-egy fűtőegység veszi körül. Párhuzamos üzemmód esetén a két reaktor egymástól függetlenül üzemel, és a harmadik fűtőegység nincs használatban. Soros kapcsolású üzemmód esetén a két reaktor össze van kapcsolva a 3. számú fűtőegységgel is.

A reaktorok (R1, R2) henger alakúak, térfogatuk 120 cm^3 , belsejükben katalizátorágy helyezhető el. Ezeket speciálisan az egyedi körülményekre ($500\text{ }^\circ\text{C}$, 220 bar) tervezték. A reakciótér hőmérséklete a reaktorokon belül a fűtőegységekkel (F1, F2) szabályozható. A fűtőegységek három fűtőzónát tartalmaznak, amelyek mindegyikében –független szabályozó körök segítségével– a hőmérséklet egymástól függetlenül állítható. A reaktorok belsejében 3-3 termoelem (TIC 103, 104, 105, 203, 204, 205) található a különböző zónákban uralkodó hőmérsékletek nyomon követésére és szabályozására.

A három zónával a reaktorok két fő részre oszthatók fel:

- az első résznek (első zóna) két funkciója van: a betáplált anyag katalizátorágyon való megfelelő elosztása és előmelegítése,
- a második részben (az első zónát követő két zóna) a katalitikus reakció játszódik le, állandó hőmérsékleten,
- soros üzemmód esetén a reakcióelegy hőmérsékletét R1 és R2 reaktorok között az F3 jelzésű fűtőegység biztosítja, a hőmérséklet beállítása, valamint szabályozása egy termoelem-párral (TC301), valamint magas hőmérsékletű fűtőszállal történik.

Elválasztó rendszer

Ennek a rendszernek kettős feladata van: itt történik a gáz/folyadék termékek szétválasztása, valamint a rendszerben lévő nyomás szabályozása.

Az első funkció a szeparátorokban (SP1, SP2) valósul meg. A folyadékszint egy szintszabályozóval (LT11, LT21) valamint egy mágnesszeleppel (LV11, LV21) szabályozható. A gáz gyűjtőtartályokba (CF1, CF2) történő bejutását a folyadékzár akadályozza meg. A mágnesszelep nyitása esetén a folyadék áramlását tűszelepek (V109, V209) szabályozzák. A hőmérsékletet a szeparátorokban és a terméket tartályokba vezető csövekben fűtőszálak (THC12, THC22) szabályozzák.

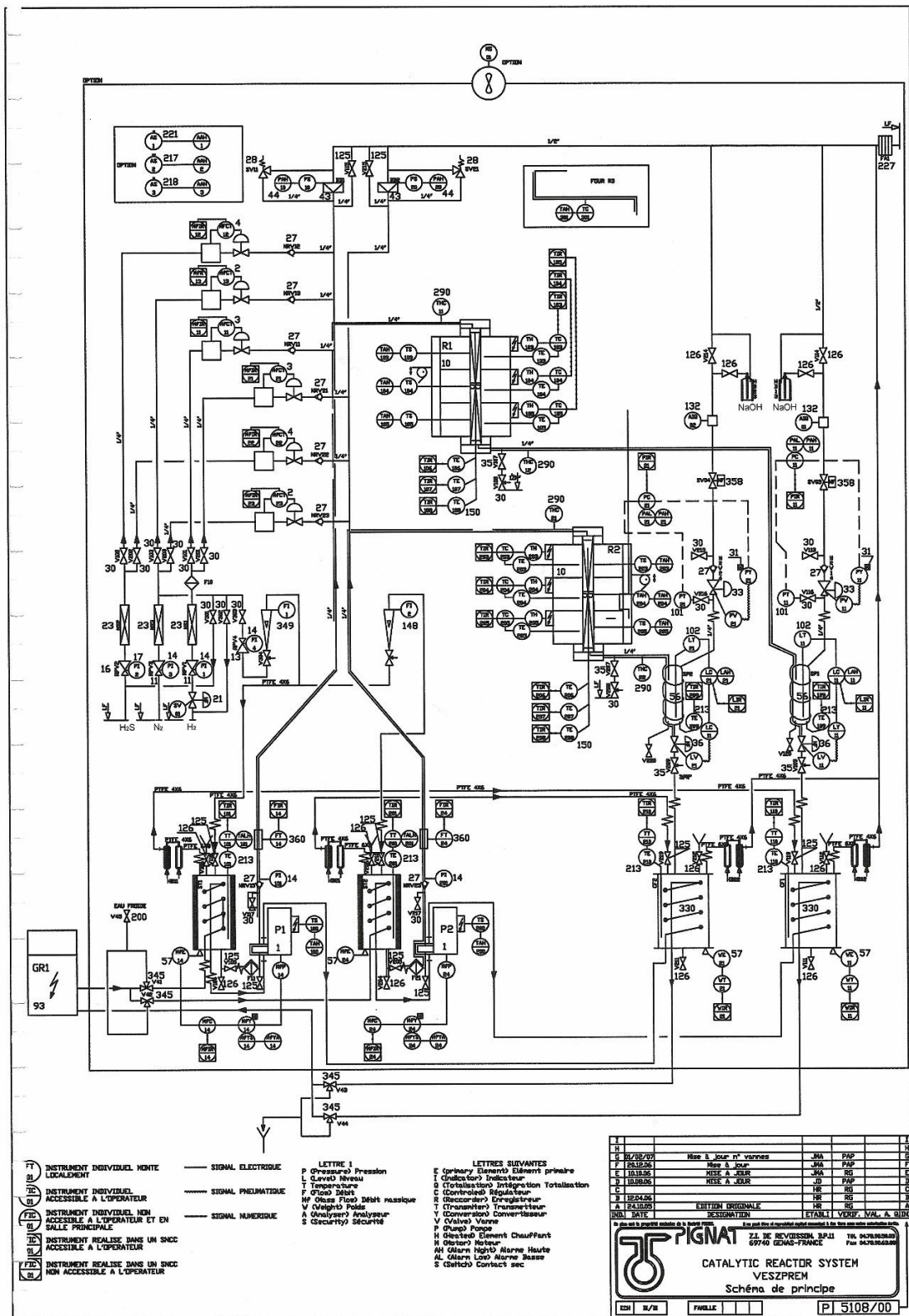
A termékek tárolására termosztált gyűjtőtartályok (CF1, CF2) szolgálnak, amelyeket a H₂S nitrogénnel történő kisztrippelése céljából merülőcsővel szereltek fel. A nitrogén a betápláló tartályok inert gáz rendszeréből kerül bevezetésre.

Mindegyik gyűjtőtartályhoz tömegmérő egység tartozik, ami jelzi, ha a tartály megtelt.

A rendszernyomás a szeparátorokban kúpos lefúvató szeleppel szabályozható.

A kúpos lefúvató szelep által eltávolított gáz mennyiségét két gázóra (AIQ01, AIQ02) regisztrálja, amelyeket két biztonsági szelep biztosít.

4. melléklet Kísérleti reaktorrendszer (PIGNAT) P&I



5. melléklet
Az 4. melléklet jelölés magyarázata

Jelölés	Magyarázat	Jelölés	Magyarázat
V101-120, 201-220, 301, 302, ,303, 304	elzáró szelepek	ST1, ST2	termosztálható alapanyagtartály
MFCT 11-13, 21-23	gázáramlás-szabályzók	P1, P2	szivattyúk
NRV11, 12, 13, 14, 15, 21, 22, 23, 24, 25	visszacsapó-szelepek	RPV1, 2, 3	nyomás-reduktorok
TIC 103-108, 203-208	termoelemek	FT14, FT24	térfogat áramlásmérők
SV01, PV 11, 21	pneumatikus szelepek	R1, R2	reaktorok
FI1, FI2	rotaméterek	THC11, THC12, THC12, THC22	fűtőszálak
MS1, MS2, MS3, F11, F21	molekulasziták	LT11, LT21	szintszabályozók
AIQ01, AIQ02	gázórák	LV11, LV21	mágnesszelepek
F1, F2, F3	fűtőegységek	PI 101, 102	manométerek
TH103, TH104, TH105, TH203, TH204, TH205	hőmérséklet-támadók	CF1, CF2	termosztált gyűjtőtartályok
AS1	hidrogén érzékelő	AS3	C ₆ H ₁₄ detektor
AS2	H ₂ S érzékelő	BD1, BD2	hasadótárcsák
SV11, SV21	biztonsági szelepek	PAH10, PAH20	hasadó érzékelők
GR1	termosztát/kriosztát	AIQ1, AIQ2	vizes gázórák

6. melléklet
Lewatit GF 101 ioncserélő gyanta alkalmazásával nyert eredmények

Alapanyag	Hőmérséklet, °C	80	90	100	110	120
	MeOH/FFA	Savszám, mg KOH/g				
HSO	10	5,0	4,8	1,8	1,9	2,3
	20	5,6	5,3	1,8	1,7	1,8
	40	4,7	3,7	1,2	1,1	1,3
GF10	10		1,5	1,1	1,6	
	20		2,7	1,6	1,5	
	40		1,5	1,0	0,9	
GF30	10		8,6	5,3	3,9	
	20		12,5	9,0	3,5	
	40		12,0	7,7	3,0	

7. melléklet
Trevelyst RN300 ioncserélő gyanta alkalmazásával nyert eredmények

Alapanyag	Hőmérséklet, °C	80	90	100	110	120
	MeOH/FFA	Savszám, mg KOH/g				
HSO	10	2,2	1,2	1,4	1,3	1,6
	20	2,5	1,7	1,6	1,3	1,3
	40	1,5	1,1	1,0	0,9	0,9
GF10	10		1,9	1,4	1,2	
	20		2,3	1,7	1,3	
	40		2,4	1,3	0,8	
GF30	10		5,7	5,3	4,4	
	20		7,7	6,5	5,4	
	40		7,8	7,6	6,3	

8. melléklet
Treverlyst RN360 ioncserélő gyanta alkalmazásával nyert eredmények

Alapanyag	Hőmérséklet, °C	90	100	110	120
	MeOH/FFA	Savszám, mg KOH/g			
HSO	10	2,4	1,5	2,0	2,6
	20	3,4	2,1	1,9	2,0
	40	2,1	1,6	1,3	1,6
GF10	10	1,8	2,1	1,6	1,7
	20	2,4	2,2	1,5	1,6
	40	2,4	1,6	1,0	1,1
GF30	5		7,3	7,3	4,8
	10	6,3	6,0	8,2	5,9
	20	7,3	7,6	8,2	4,5
	40	6,7	7,9	7,4	3,8

9. melléklet
Az XS10200 jelű gyanta alkalmazásával nyert eredmények

Nyomás, bar	3,0			
LHSV, h ⁻¹	1,0			
MeOH/FFA molarány, -	13			
Hőmérséklet, °C	100	110	120	130
Alapanyag	Savszám, mg KOH/ g			
HSO	2,53	2,76	2,80	5,78
GF10	1,34	1,89	2,36	3,72
GF30	3,45	2,89	2,31	4,17

10. melléklet
Méretnövelt reaktorba töltött gyantákon adott paraméterek mellett elvégzett reakciók
eredményeinek összefoglalása

Minta jele	Katalizátor	Alapanyag	Alapanyagok savszáma, mg KOH/g	MeOH/FFA molarány	Savszám mg KOH/g	FFA-tartalom, %	Konverzió, %
BDR-12/1	RN300	HSO	6,90	13 (1,5 * tömeg)	0,70	0,35	89,86
BDR-12/3	RN300	GF10	6,70	13 (1,5 * tömeg)	1,00	0,50	85,07
BDR-12/6	RN300	GF30	17,80	13 (1,5 * tömeg)	1,50	0,75	91,57
BDR-12/7	GF101	HSO	6,90	13 (1,5 * tömeg)	2,10	1,05	69,57
BDR-12/9	GF101	GF10	6,70	13 (1,5 * tömeg)	1,50	0,75	77,61
BDR-12/12	GF101	GF30	17,80	13 (1,5 * tömeg)	1,70	0,85	90,45
XS-14/4	XS10200	HSO	10,85	13 (1,5 * tömeg)	2,76	1,38	74,56
XS-14/5	XS10200	GF10	7,15	13 (1,5 * tömeg)	1,89	0,95	73,56
XS-14/6	XS10200	GF30	18,52	13 (1,5 * tömeg)	2,89	1,45	84,40