

DOKTORI (PhD) ÉRTEKEZÉS

**TRIGLICERID ALAPÚ MOTORHAJTÓANYAGOK
MINŐSÉGÉNEK JAVÍTÁSA**

SZIGORÚAN BIZALMAS!

**Készült a Pannon Egyetem
Vegyésmérnöki Tudományok és Anyagtudományok Doktori Iskola
Kőolajipari eljárások és termékek alprogram keretében**

Készítette:

Beck Ádám

okl. vegyésmérnök

Témavezető:

Dr. Hancsók Jenő

okl. vegyésmérnök, Eur. Ing., habil, D.Sc.
egyetemi tanár

Pannon Egyetem

Mérnöki Kar

Vegyésmérnöki és Folyamatmérnöki Intézet

MOL Ásványolaj- és Széntechnológiai Intézeti Tanszék

Veszprém

2013

TRIGLICERID ALAPÚ MOTORHAJTÓANYAGOK MINŐSÉGÉNEK JAVÍTÁSA

Értekezés doktori (PhD) fokozat elnyerése érdekében

Írta:
Beck Ádám

Készült a Pannon Egyetem Vegyészmérnöki Tudományok és Anyagtudományok Doktori Iskola iskolája Kőolajipari eljárások és termékek alprogramja keretében

Témavezető: Dr. Hancsók Jenő

Elfogadásra javaslom (igen / nem)
(alíírás)

A jelölt a doktori szigorlaton%-ot ért el,

Az értekezést bírálóként elfogadásra javaslom:

Bíráló neve: igen /nem
.....
(alíírás)

Bíráló neve: igen /nem
.....
(alíírás)

A jelölt az értekezés nyilvános vitáján%-ot ért el.

Veszprém,
a Bíráló Bizottság elnöke

A doktori (PhD) oklevél minősítése.....
.....
Az EDHT elnöke

KÖSZÖNETNYÍLVÁNÍTÁS

Ezúton köszönöm témavezetőmnek, Dr. Hancsók Jenő tanszékvezető egyetemi tanár úrnak, a dolgozatom elkészítése során nyújtott segítségét, hasznos tanácsait, szakmai támogatását és bizalmát.

Köszönöm a MOL Ásványolaj- és Széntechnológiai Intézeti Tanszék minden dolgozójának, különösképpen PhD hallgató társaimnak, hogy munkájukkal hozzájárultak a kísérletek és a vizsgálatok elvégzéséhez.

Külön köszönöm a MOL Nyrt. dolgozóinak a kísérleti munkájukat és támogatásukat, amellyel hozzájárultak a dolgozat elkészítéséhez.

Köszönöm családomnak, hogy mind a tanulmányaim, mind a dolgozat elkészítése során mellettem álltak. Végül, de nem utolsó sorban köszönöm Páromnak, hogy a dolgozat elkészítése során támogatott.

.....
Beck Ádám

Veszprém, 2013. április 24.

TARTALOMJEGYZÉK

KIVONAT	1
ABSTRACT	2
ESTRATTO	3
RÖVIDÍTÉSEK JEGYZÉKE	4
BEVEZETÉS	6
1. IRODALMI RÉSZ	7
1.1. DÍZELGÁZOLAJOK ÉS ADALÉKAIK	7
1.1.1. DÍZELGÁZOLAJOK STABILITÁSA	8
1.1.2. KORSZERŰ DÍZELGÁZOLAJ ADALÉKOK	10
1.1.2.1. Oxidációgátlók (stabilizálók)	10
1.1.2.2. Detergens-diszpergens adalékok	11
1.2. DÍZELGÁZOLAJOK BIKOMPONENSEI	14
1.2.1. NÖVÉNYOLAJOK KÖZVETLEN ALKALMAZÁSA	15
1.2.2. BIODÍZELEK	16
1.2.2.1. Biodízelek alapanyaga és előállítása	16
1.2.2.2. Biodízelek minőségi jellemzői a fosszilis dízelgázolajokéval összehasonlítva	18
1.2.3. BIOGÁZOLAJOK	33
1.2.3.1. Biogázolaj alapanyagai	34
1.2.3.2. Biogázolaj előállítása során lejátszódó reakciók és az alkalmazott katalizátorok	35
1.2.3.3. Ipari technológiák (megvalósított és javasolt)	36
1.3. KÖVETKEZTETÉSEK A SZAKIRODALMI INFORMÁCIÓK ALAPJÁN	37
2. KÍSÉRLETI RÉSZ	39
2.1. CÉLKITŰZÉSEK	39
2.2. FELHASZNÁLT ANYAGOK	40
2.2.1. A FELHASZNÁLT GÁZOLAJOK JELLEMZŐI	40
2.2.2. A FELHASZNÁLT BIODÍZELEK JELLEMZŐI	41
2.2.3. AZ ADALÉKOK ELŐÁLLÍTÁSÁHOZ FELHASZNÁLT ALAPANYAGOK JELLEMZŐI	42
2.3. VIZSGÁLATI MÓDSZEREK	43
2.3.1. DÍZELGÁZOLAJOK, BIODÍZELEK, VALAMINT BIODÍZEL-TARTALMÚ DÍZELGÁZOLAJOK VIZSGÁLATI MÓDSZEREI	43
2.3.2. AZ ADALÉKOK ELŐÁLLÍTÁSA SORÁN ALKALMAZOTT VIZSGÁLATI MÓDSZEREK	45
2.3.3. BIOGÁZOLAJOK VIZSGÁLATI MÓDSZEREI	45
2.4. DÍZELGÁZOLAJOK, BIODÍZELEK ÉS BIODÍZEL-TARTALMÚ DÍZELGÁZOLAJOK STABILITÁSÁNAK VIZSGÁLATA	46
2.4.1. TÁROLÁSI STABILITÁS VIZSGÁLATA	46
2.4.1.1. Savszám	46
2.4.1.2. Jódszám	47
2.4.1.3. Oxidációs stabilitás: Rancimat indukciós periódus és üledéktartalom	49
2.4.1.4. Víztartalom	51
2.4.1.5. Sűrűség	53
2.4.1.6. Kinematikai viszkozitás	53
2.4.1.7. Jódszám és Rancimat indukciós periódus eredményeinek kapcsolata	53
2.4.1.8. A tárolás során végbemenő kémiai változások	54
2.4.2. A MINTÁK TULAJDONSÁGAINAK VÁLTOZÁSA MESTERSÉGES ÖREGÍTÉS HATÁSÁRA	56
2.4.3. BIODÍZELEK OXIDÁCIÓJÁNAK NYOMON KÖVETÉSE INFRAVÖRÖS SPEKTROSKÓPIAI MÓDSZERREL	57
2.5. SZERKEZETÉBEN ZSÍRSAV-METIL-ÉSZTER TARTALMÚ DD ADALÉKOK TOVÁBBFEJLESZTÉSE 58	
2.5.1. ADALÉKOK ELŐÁLLÍTÁSA KÜLÖNBÖZŐ AMINOK FELHASZNÁLÁSÁVAL	58
2.5.2. ZSÍRSAV-METIL-ÉSZTER-TARTALMÚ DD ADALÉKOK SZERKEZETÉNEK VIZSGÁLATA	65

2.5.3. SZERKEZETÉBEN SZTIROL KOMONOMERT ÉS ZSÍRSAV-METIL-ÉSZTERT TARTALMAZÓ DD ADALÉKOK KIFEJLESZTÉSE.....	67
2.5.4. SZERKEZETÉBEN ZSÍRSAV-METIL-ÉSZTER TARTALMÚ DD ADALÉKOK HATÁSVIZSGÁLATA BIOGÁZOLAJ- TARTALMÚ DÍZELGÁZOLAJOKBAN.....	79
2.5.5. DÍZELGÁZOLAJOK ÉS BIODÍZEL-TARTALMÚ DÍZELGÁZOLAJOK OXIDÁCIÓS STABILITÁSÁNAK JAVÍTÁSA DETERGENS-DISZPERGENS ADALÉKOKKAL.....	82
2.5.5.1. DD adalékok hatása a biodízelek és a biodízel-tartalmú dízelgázolajok oxidációs stabilitására.....	82
2.5.5.2. DD adalékok hatása a dízelgázolajok oxidációs stabilitására.....	87
2.5.5.3. Részösszefoglalás.....	88
2.5.6. ADALÉKOK ELŐÁLLÍTÁSA FÉLÜZEMBEN.....	88
2.5.7. MOTORKÍSÉRLETEK.....	89
3. ÖSSZEFOGLALÁS.....	91
DOKTORI (PHD) ÉRTEKEZÉS TÉZISEI.....	95
THESIS OF PHD DISSERTATION.....	105
FELHASZNÁLT SZAKIRODALOM.....	115
MELLÉKLET.....	129

KIVONAT**TRIGLICERID ALAPÚ MOTORHAJTÓANYAGOK
MINŐSÉGÉNEK JAVÍTÁSA****Beck Ádám****Pannon Egyetem
MOL Ásványolaj és Széntechnológiai Intézeti Tanszék**

A szerző kutatómunkája első részében különböző dízelgázolajok, eltérő zsírsavösszetételű repceolaj-metil-észterek (biodízelek), valamint az ezekből készített 5, 7 és 10% biodízel-tartalmú dízelgázolajok hosszútávú tárolási stabilitását vizsgálta. Megállapította, hogy a jódszám és Rancimat indukciós periódus közötti összefüggések alapján nagy bizonyossággal előre lehet jelezni az 5 és 7% biodízel-tartalmú minták tárolhatóságát.

Biodízelek oxidációjának folyamatát infravörös spektroszkópia (IR) segítségével vizsgálta. Megállapította, hogy a biodízelek oxidációja során a kettőskötések cisz-transz izomerizáción mennek keresztül, a zsírsav-metil-észterekből peroxidok, majd ezek bomlása során hidroxil-csoportot tartalmazó vegyületek képződnek.

A disszertáció szerkezetében zsírsav-metil-észter csoportot tartalmazó szukcinimid típusú detergens-diszpergens adalékok továbbfejlesztéséről is beszámol, leírja az új adalékok molekulaszervezetét. A szerző új szerkezetű szukcinimid típusú, zsírsav-metil-észter és sztírol komonomer tartalmú detergens-diszpergens adalék kifejlesztését is ismerteti, melyeknek jelentős kiegészítő viszkozitásindex-növelő hatása van a megfelelő detergens-diszpergens hatékonyság mellett. Az adalékok méretnövelt léptékben történő előállítására félüzemi kísérleteket végzett, valamint az adalékok hatékonyságát motorkísérletekkel is igazolta.

SETA TOST és Rancimat készülékekkel végzett mérések alapján a szerző alkalmasnak találta a PIB-szukcinimid detergens-diszpergens adalékokat a dízelgázolajok, biodízelek és biodízel-tartalmú dízelgázolajok oxidációs stabilitásának javítására. Megállapította, hogy a vizsgált minták esetén a tárolás során bekövetkező oxidációs stabilitás csökkenés utóadalékolással kompenzálható.

ABSTRACT**IMPROVING THE QUALITY OF TRIGLYCERIDE BASED
MOTOR FUELS****Ádám Beck****University of Pannonia
MOL Department of Hydrocarbon and Coal Processing**

During the research work long-term storage stability of various diesel gas oils, rapeseed oil methyl esters (biodiesels) with different fatty acid composition and 5, 7, and 10 % biodiesel containing diesel gas oils was investigated. It was found that storage stability of 5 and 7 % biodiesel containing diesel gas oil samples can be predicted with great certainty based on the relationships between the iodine value and the Rancimat induction period.

Oxidation of biodiesel was investigated by infrared spectroscopy (IR). It was found that during oxidation of biodiesel the double bonds undergo cis-trans isomerization, fatty acid methyl esters form peroxides which further decompose to hydroxyl compounds.

The dissertation reports the development of a novel succinimide type detergent-dispersant additive, which has fatty acid methyl esters and styrene comonomer in its structure. In such a way significant additional viscosity index increasing effect was measured besides the maintained detergent-dispersant efficiency.

Based on the measurements carried out with SETA TOST and Rancimat apparatus the author found the developed detergent-dispersant additives are suitable to improve the oxidation stability of diesel fuels, biodiesels and biodiesel containing diesel fuels. Oxidative stability decrease of the samples due to long term storage could be compensated by after-treatment of selected additives.

ESTRATTO**MIGLIORAMENTO DELLA QUALITÀ DI CARBURANTI
DIESEL A BASE DI TRIGLICERIDI****Ádám Beck****Università della Pannonia
MOL Dipartimento di lavorazione degli Idrocarburi e del
Carbone**

Durante il lavoro di ricerca è stata studiata la stabilità a lungo termine dei vari gasoli, esteri metilici di olio di colza (biodiesel) con diversa composizione di acidi grassi e con contenuto percentuale di biodiesel del 5, 7 e 10% . Si è trovato che, in base alle relazioni tra il valore di iodio e il tempo di induzione valutato tramite il metodo Rancimat, può essere prevista con grande certezza la stabilità di stoccaggio dei campioni di gasolio contenenti il 5 e 7% di biodiesel.

L'ossidazione del biodiesel è stata studiata utilizzando la tecnica della spettroscopia infrarossa (IR). Si è constatato che durante l'ossidazione di biodiesel i doppi legami subiscono isomerizzazione cis-trans, gli esteri metilici degli acidi di grassi formano perossidi che si decompongono ulteriormente in composti ossidrilici.

La tesi riporta lo sviluppo di un nuovo additivo detergente-disperdente tipo succinimide, che ha nella sua struttura esteri metilici degli acidi di grassi e stirene comonomero . In questo modo è stato misurato un significativo effetto aggiuntivo sull' incremento dell'indice di viscosità oltre al mantenimento dell'efficienza detergente-disperdente.

Sulla base delle misurazioni effettuate con apparecchi SETA TOST e Rancimat, l'autore ha osservato che gli additivi detergenti-disperdenti tipo PIB-succinimide sono atti a migliorare la stabilità all'ossidazione di gasoli, biodiesel e gasoli contenenti biodiesel c. La diminuzione della stabilità ossidativa dei campioni dovuta allo stoccaggio a lungo termine potrebbe essere compensata da un post-trattamento degli additivi selezionati.