

DOKTORI (PhD) ÉRTEKEZÉS

NÖVÉNYOLAJ-ZSÍRSAV-METILÉSZTEREK ELŐÁLLÍTÁSA ÉS VIZSGÁLATA

Készült a Pannon Egyetem Vegyészmérnöki Doktori Iskola keretében

Készítette:
Kovács Ferenc
okl. vegyészmérnök

Témavezető:
Dr. Hancsók Jenő
Eur.Ing., PhD, egyetemi docens

Pannon Egyetem
Ásványolaj- és Széntechnológiai Tanszék

Veszprém
2006

TARTALOMJEGYZÉK

KIVONAT	IV
ABSTRACT	V
AUSZUG	VI
RÖVIDÍTÉSEK JEGYZÉKE	VII
BEVEZETÉS	1
1. IRODALMI ÖSSZEFOGLALÓ	2
1.1. BIO-MOTORHAJTÓANYAGOK ÉS JELENTŐSÉGÜK	2
1.2. A NÖVÉNYOLAJ-ZSÍRSAV-METILÉSZTEREK	7
1.2.1. A NOME alapanyagai	9
1.2.1.1. A növényolajok felépítése és jellemzői	10
1.2.1.2. A növényolajok és dízelgázolajok tulajdonságainak összehasonlítása	14
1.2.2. Növényolajok átészterezési reakciója és mechanizmusai	15
1.2.3. A NOME előállításának eljárásai	20
1.2.3.1. A NOME-előállítás energiamérlege és költségei	25
1.2.4. Növényolaj-zsír-sav-metilészterek alkalmazásának előnyei és hátrányai	28
2. KÍSÉRLETI RÉSZ	33
2.1. NÖVÉNYOLAJ-ZSÍRSAV-METILÉSZTEREK ELŐÁLLÍTÁSA	33
2.1.1. A kísérletek során felhasznált anyagok és előkészítésük	33
2.1.2. Kísérleti berendezések	34
2.1.3. Vizsgálati módszerek	36
2.1.4. Kísérleti módszerek	36
2.1.4.1. Enzimkatalitikus átészterezés	36
2.1.4.2. Lúg katalizált átészterezés	37
2.1.4.3. Sav katalizált átészterezés	37
2.1.5. Új, nagy metil-észter hozamú enzimkatalitikus átészterezési eljárás kifejlesztése	38
2.1.6. Növényolajok finomításának hatása a NOME minőségére	43
2.1.7. Új összetételű, nemesített növényolajok hatása az enzimkatalitikus átészterezésre, valamint a termék NOME minőségére	53
2.1.8. Az enzimkatalitikus és hagyományos átészterezési eljárások összehasonlítása	59

2.2 A NOME HIDEGSZŰRHETŐSÉGI HATÁRHŐMÉRSÉKLETE ÉS ZSÍRSAVÖSSZETÉTELE KÖZÖTTI ÖSSZEFÜGGÉSEK MEGHATÁROZÁSA	66
2.3. NOME ADALÉKÉRZÉKENYSÉGI VIZSGÁLATA	71
2.4. NOME KIMUTATHATÓSÁGA DÍZELGÁZOLAJOKBAN	74
2.4.1. NOME kimutathatósága gázolajban, szétválasztás nélkül	75
2.4.2. NOME kimutathatóságának vizsgálata dízelgázolajokban (NOME, gázolaj és egyéb adalékok szétválasztása után)	80
2.5. ÚJ ÖSSZETÉTELŰ RME-DÍZELGÁZOLAJ ELEGYEK MOTORKÍSÉRLETI EREDMÉNYEI	82
ÖSSZEFOGLALÁS	86
IRODALOM	89
MELLÉKLETEK	106

NÖVÉNYOLAJ-ZSÍRSAV-METILÉSZTEREK ELŐÁLLÍTÁSA ÉS VIZSGÁLATA

KOVÁCS FERENC

PANNON EGYETEM

ÁSVÁNYOLAJ- ÉS SZÉNTÉCHNOLÓGIAI TANSZÉK, VESZPRÉM 8201, Pf. 158.

KIVONAT

A dolgozatban ismerteti a növényi eredetű motorhajtóanyagok jelentőségét. Röviden bemutatja a növényolaj-zsírsav-metilészterek előállításának lehetséges módjait, főbb ipari megvalósításait, költségeit, illetőleg alkalmazásának előnyeit, hátrányait.

Kísérletek során meghatározta egy új, környezetbarát enzimkatalitikus átészterezési eljárást optimális műveleti paramétereit, laboratóriumi körülmények között. Ennek keretében vizsgálta a növényolajok fizikai és kémiai finomításának, valamint a jelentősen eltérő zsírsavösszetételének hatását az enzimkatalitikus átészterezés eredményességére. Kísérleti eredmények alapján összehasonlította az új fejlesztésű enzimkatalitikus, továbbá a hagyományos lúgos és savas átészterezési eljárásokat és ezekkel nyert termékek minőségi jellemzőit.

Vizsgálati módszereket fejlesztett tovább, illetve dolgozott ki növényolaj-zsírsav-metilésztereknek különböző minőségű dízelgázolajokban való kimutathatóságára.

Összefüggést állapított meg különböző minőségű növényolajokból készített növényolaj-zsírsav-metilészterek zsírsavösszetétele és hidegszűrhetőségi határhőmérsékletek között.

Különböző típusú folyásjavító adalékokkal adalékérzékenységi kísérleteket végezett, továbbá vizsgálta a növényolaj-zsírsav-metilészterek adalékolt dízelgázolajok hidegszűrhetőségi határhőmérsékletére gyakorolt hatását.

A különböző arányú növényolaj-zsírsav-metilészter dízelgázolaj elegyekkel végezett motorkísérleti eredményekkel is alátámasztotta a bio-motorhajtóanyag komponens emissziót csökkentő hatását.

PRODUCTION AND INVESTIGATION OF FATTY ACID METHYL ESTERS

FERENC KOVÁCS

**PANNON UNIVERSITY
DEPARTMENT OF HYDROCARBON AND COAL PROCESSING,
VESZPRÉM H-8201, P.O. BOX. 158.**

ABSTRACT

In the dissertation the author reviews the significance of biofuel. The possible production methods of Fatty Acid Methyl Ester (FAME), the main forms of industrial realization, the prices, and the advantages and disadvantages are presented.

As a result of the experiments a new environment-friendly enzyme catalytic transesterification method was developed under laboratorial circumstances. The effect of the physical and chemical refinement and the effect of the different fatty acid composition of vegetable oils on the enzymatic transesterification was examined. Experiments have been conducted to compare the quality and the production methods of FAME gained through the newly developed enzymatic and the conventional alkali and acidic transesterification.

Examination methods to detect FAME in diesel fuels have been developed.

Using different types of vegetable oil, it has been stated that there is connection between fatty acid composition and the CFPP value of FAME.

Experiments have been conducted on additive sensitivity with different types of flow improver additives, and the effect of FAME on the CFPP of conventional diesel fuel has been studied.

Engine tests have been performed using a mixture of FAME and diesel fuel, the mixtures being of different biofuel rates, examining how the varying amount of biofuel influences the amount of harmful exhaust gases.

HERSTELLUNG UND UNTERSUCHUNG VON FETTSÄUREN METIL ESTERN

FERENC KOVÁCS

**PANNON UNIVERSITÄT
LEHRSTUHL FÜR MINERALÖL UND KOHLEVERARBEITUNG,
VESZPRÉM H-8201, POSTFACH 158.**

AUSZUG

Wegen des Umweltschutzes und der ständig steigenden Ölpreise nimmt die Bedeutung der Biomotorkraftstoffe heutzutage stark zu. In dieser Dissertation wurden die unterschiedlichen Herstellungsmöglichkeiten der Pflanzenölmethylester untersucht und des weiteren die wichtigste industrielle Herstellung der Pflanzenölmethylester, ihre Kosten und die Vorteile und Nachteile ihrer Anwendung aufgezeigt.

Im Laufe der Experimente gelang es eine neue, umweltfreundliche enzymkatalytische Umesterungsmöglichkeit im Laborbereich zu entwickeln. Dabei wurden die Wirkungen der physikalischen und chemischen Verfeinerung bzw. die unterschiedliche Fettsäurezusammenstellung der Pflanzenöle auf die enzymkatalytische Umesterung untersucht. Umesterungen mit herkömmlichen Katalysatoren und neuen Enzymkatalysatoren wurden durchgeführt um Qualität und Herstellung der gewonnenen Methylesterprodukte zuvergleichen.

Der Nachweis der Pflanzenölmethylester in Dieselgasölen unterschiedlicher Qualitäten wurde ebenfalls ausgearbeitet.

Durch Umesterung verschiedener Pflanzenöle konnte man den Zusammenhang zwischen der Fettsäurezusammenstellung und dem CFPP- Wert der Pflanzenölmethylester feststellen.

Desweiteren wurden Experimente bezüglich der Additivierungsempfindlichkeiten der Pflanzenölmethylester durch verschiedene Fließverbesserungszusatzstoffe durchgeführt und die Wirkung von Pflanzenölmethylester auf die CFPP-Werte unterschiedlich zusammengesetzter Gasöle untersucht.

Es wurden Motortests mit Gasölen unterschiedlichen Pflanzenölmethylestergehalts gemacht, um die Wirkungen der Biokraftstoffe auf die Schadstoffgehaltsenkung des Abgases zu untersuchen.

RÖVIDÍTÉSEK JEGYZÉKE

Asp: aszparaginsav (fehérjealkotó aminosav)

CALB: *Candida antarctica* lipase B

CFPP: Hidegszűrhetőségi határhőmérséklet (Cold Filter Plugging Point)

DGO: dízelgázolaj

EU: Európai Unió

FJ adalék: folyásjavító adalék

FTIR: Fourier transzformációs infravörös spektroszkóp

Gln: glutamin (fehérjealkotó aminosav)

His: hisztidin (fehérjealkotó aminosav)

IR spektroszkóp: infravörös spektroszkóp

KOH: kálium-hidroxid

NOEE: növényolaj-zsírsav-etilészterek

NOME: növényolaj-zsírsav-metilészterek

RME: repceolaj-zsírsav-metilészter

Ser: szerin (fehérjealkotó aminosav)

THF: tetra-hidro-furán

Thr: treonin (fehérjealkotó aminosav)

WASA: wax anti-settling additives, paraffin-kiülepedést gátló adalékok (paraffin-diszpergátorok)

BEVEZETÉS

A növényolajoknak Diesel-motorok működtetésére való alkalmasságát régen felismerték. Már Rudolf DIESEL is a következőket mondta: „Der Gebrauch von Pflanzenöl als Kraftstoff mag heute unbedeutend sein. Aber derartige Produkte können im Laufe der Zeit ebenso wichtig werden wie Petroleum und diese Kohle-Teer-Produkte von Heute (1912)”, azaz „A növényolajnak motorhajtóanyagként való használata ma még jelentéktelen lehet. Az ilyen termékek azonban az idők folyamán ugyanolyan fontossá válhatnak, mint ma a kőolaj és a kőszénkátrány termékek.”

A növényolajok és származékaik motorhajtóanyagként való felhasználásával az 1970-es évek olajválsága után kezdtek el szélesebb körben foglalkozni. A kezdeti fő cél, azaz a kőolajtól eltérő energiaforrásból történő hajtóanyag-gyártás hamarosan kibővült a környezetszennyezés csökkentésére irányuló világméretű törekvésekkel is. Nevezetesen, olyan hajtóanyagok gyártására és alkalmazására való törekvésekkel, amelyek megújíthatók és előállításuk, tárolásuk, elosztásuk, felhasználásuk során a korábbiakénál lényegesen kisebb mennyiségű károsanyag kerül a környezetbe, és biológiailag is könnyen lebonthatóak. Így megelőzhető a savas esők, a felsőlégköri ózonlyuk és az üvegházhatás kialakulása, illetőleg csökkenthető azok növekedési mértékének az üteme, és a földfelszíni ózonkoncentráció is.

A biohajtóanyagok előállításának és legalább keverőkomponensként való használatának irányába hatott és hat napjainkban is a fejlettebb ipari országok mezőgazdaságának jelentős túltermelése, ami a termékszerkezet ártértékelését és átalakítását tette szükségessé. Az ennek következtében felszabaduló földeken a gazdálkodók az energiaszektorban felhasználható, tartósan termelhető növényi kultúrákat kerestek. Ez a termelői igény már politikai nyomásként nehezedik az Európai Unió jelenlegi és jövőbeni tagországaira.

Hazánkban, mint az Európai Unió egyik tagjában is, szükség van a biohajtóanyagok előállításával és felhasználásával kapcsolatos lehetőségek felderítésére, feltárására és a lehetséges, gazdaságos és környezetbarát megoldások kiválasztására, illetőleg kidolgozására ezen belül – többek között – a növényolajok és származékaik különböző célú felhasználhatóságára.

1. IRODALMI ÖSSZEFOGLALÓ

Az irodalmi összefoglalóban röviden áttekintem a biomotorhajtóanyagok, kiemelten a növényolaj-zsír-sav-metilészterek (NOME) jelentőségét, az utóbbiak előállítási lehetőségeit azok összehasonlítását, kritikai értékelését, majd tárgyalom a NOME motorhajtóanyag célú felhasználásának előnyeit és hátrányait.

1.1. BIO-MOTORHAJTÓANYAGOK ÉS JELENTŐSÉGÜK

A motorhajtóanyagok az emberiség egyik legfontosabb származtatott energiaforrásai. A fenntartható fejlődés egyik alappilléreinek, a mobilitás megvalósításának elengedhetetlen komponensei. A motorhajtóanyagokat eredetük szerint három nagy csoportba lehet sorolni [1]:

- kőolaj eredetűek (hagyományos hajtóanyagok),
- alternatívák (minden nem kőolaj eredetű hajtóanyag) és
- hagyományos–alternatív motorhajtóanyagok (emulziók/elegyek).

A bio-motorhajtóanyagok az alternatív motorhajtóanyagok nagy családjába tartoznak. Ezek kutatásának és fejlesztésének szükségességét a következők indokolják [1]:

- kőolajkészletek egyenlőtlen eloszlása (importfüggőség csökkentése),
- kőolajkészletek előre jelzett kimerülése (kb. 100-120 év),
- periódikusan ismétlődő ugrásszerű kőolajár-változások,
- kőolajtól való függőség csökkentése,
- környezetvédelmi és humánbiológiai okok (üvegházhatás csökkentése, savas esők keletkezésének megakadályozása, földfelszíni és magaslégtérbeli ózonproblémák megelőzése, illetőleg csökkentése stb.),
- megújítható és megújuló energiaforrások kihasználása,
- környezetszennyező fosszilis energiahordozók kiváltása,
- jobb minőség igénye,
- kisebb bekerülési költség igénye,
- vidéktámogató politikai lehetőség (foglalkoztatottság növelése, megélhetési biztonság, lakosság „faluntartása” stb.),
- mezőgazdasági túltermelési válságok levezetése,

- parlagföldek hasznosíthatósága,
- kisebb CO₂-kibocsátás a teljes életciklus alatt,
- hozzájárulás a talaj- és vízvédelemhez, továbbá az élőhelyminőség javításához,
- politikai megfontolások („egyensúlytartás”) stb.

A biohajtóanyagokat biomasszából, mint állandóan megújítható energiaforrásból állítják elő. Ezeknek önmagukban vagy más motorhajtóanyagokkal együtt való alkalmazásának főbb előnyeit az előző felsorolásban már bemutatam.

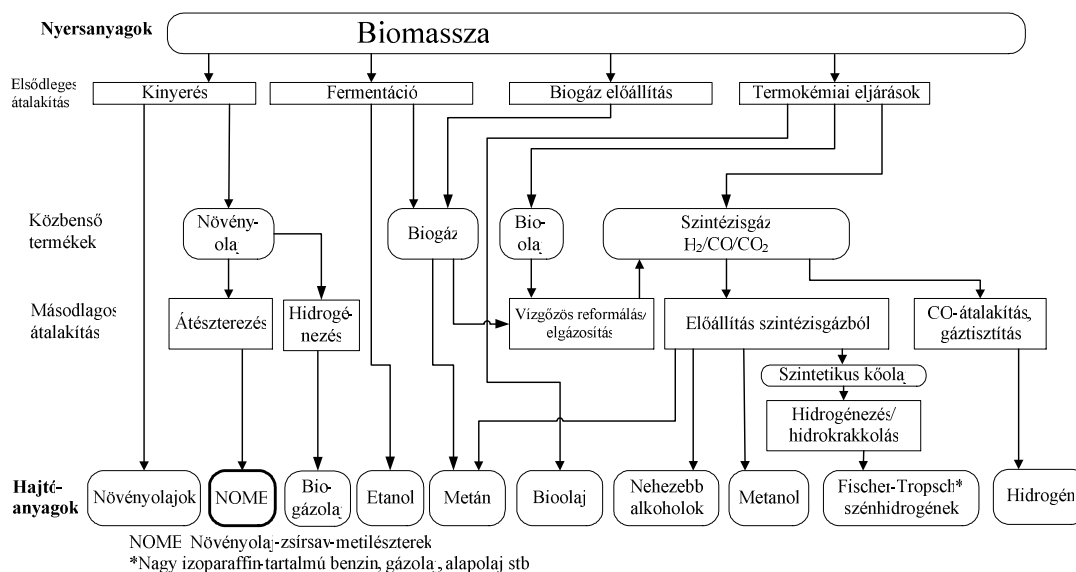
A Diesel-motorok feltalálása óta működtetésükre több alkalmas anyagot fedeztek fel, illetőleg javasoltak. A technika jelenlegi állása szerint ezek lehetnek mind a hagyományos, mind pedig az azoktól eltérő, ún. alternatív hajtóanyagok. (Általánosan alternatívnak nevezik a nem fosszilis energiahordozókból előállított hajtóanyagokat, míg szűkebb értelemben minden nem kőolaj eredetű hajtóanyagot.) Ezek fontosabb képviselői a következők [1,2]:

Hagyományos Diesel-motor hajtóanyagok

- általános dízelgázolajok
- városi közlekedésben alkalmazott dízelgázolajok („city Diesel”)

Alternatív Diesel-motor hajtóanyagok

- fosszilis eredetűek, például:
 - dízelgázolajok szintézisgázból (szintetikus kőolajon, illetőleg metanolon át)
 - komprimált földgáz (CNG)
 - alkoholok (kőszén, földgáz alapon előállítva)
 - dimetil-éter (kőszén, földgáz alapon előállítva)
- megújuló, illetőleg megújítható energiaforrásból származók (az 1. ábra a biomassza eredetűeket szemlélteti) [1].



1. ábra

Motorhajtóanyagok előállítási lehetőségei biomasszából

A növényi eredetű motorhajtóanyagok jelentőségét az Európai Unióban is felismerték. Ennek hatására több munkacsoport több fázisban foglalkozott és foglalkozik a biohajtóanyagok alkalmazhatóságának vizsgálatával.

2001 közepén az EU Bizottságában olyan tervezetet készítettek a növényolajok és származékaik felhasználására, amelynek értelmében 2005-re az Európai Unióban ezen termékek javasolt felhasználási részaránya átlagosan elérje a 2,0%-ot az egyes tagországok összesített motorhajtóanyag-energiatartalmára vonatkoztatva. Tehát az említett időpontig még nem kötelező érvényű a szóban forgó termékek általános használata valamennyi tag számára. Ezt követően évenként 0,75%-kal tervezik növelni a növényi eredetű termékek energiaszektorban való felhasználását. A különböző szinteken folytatott tárgyalások eredményeképpen 2003-ra a többéves munka már egyértelműen körvonalazódott az EU rövid- és középtávú elképzelése (2003/30/EC direktíva) [3]:

- legalább 2,0% bio-hajtóanyag bekeverése ajánlott 2005-re a tagállamok piacán, átlagban a közlekedési célra felhasznált motorbenzin és dízelgázolaj energiatartalmára vonatkoztatva;
- 5,75% felhasználása 2010-re (0,75%/év növekedés) minden tagország számára;
- az előírások bármely bio-motorhajtóanyaggal teljesíthetők;
- biohajtóanyagok bekeverése után is ki kell elégíteniük a motorhajtóanyagoknak az érvényes motorbenzin (MSZ EN 228) és dízelgázolaj (MSZ EN 590) szabványok előírásait;

- az elárúsító helyeken az 5% feletti biohajtóanyag-tartalmat külön fel kell tüntetni;
- minden tagállamnak évente jelentést kell küldenie az Európai Bizottságnak a felhasznált hajtóanyagoknak mennyiségéről, ezen belül meg kell adni a biohajtóanyagok részarányát, és indokolni kell az esetleges előírásoktól való eltéréseket, stb.

Az előzőek és az Európai Unió saját közlekedési ágazatának ismeretében még az EU 15 idejében elkészítették az alternatív motorhajtóanyagok tervezett felhasználásának várható alakulását (1. táblázat, optimista változat) is [4,5].

1. táblázat

Alternatív motorhajtóanyagok tervezett felhasználása az Európai Unióban
(optimista változat)

Év	Alternatív hajtóanyagok részaránya, %			
	biohajtóanyagok	földgáz	hidrogén	összesen
2005	~2	-	-	~2
2010	~6	~2	-	~8
2015	~7	~5	~2	~14
2020	~8	~10	~5	~23

A 2005. január 01-től az EU-ban (és így hazánkban is) érvénybe lépett az EN 590:2004 (MSZ EN 590:2004) jelű szabvány (Dízelgázolajok követelményei és vizsgálati módszerei; lásd. 1. melléklet), amely megengedi a növényolaj-zsír-sav-metilésztereknek (NOME) legfeljebb 5,0 v/v% bekeverését dízelgázolajokba. Azonban, a bekevert NOME-nak ki kell elégítenie az MSZ EN 14214:2004 szabvány (Diesel-motorok növényolaj-zsír-sav-metilészter (NOME) hajtóanyagai, követelmények és vizsgálati módszerek; lásd 2. melléklet) valamennyi minőségi előírását.

A 2002-ben, az Európai Unióban előállított összes bio-motorhajtóanyag 82,2%-át a biodízel képezte, ami az Európai Bizottság becslései alapján 2010-re eléri a $11 \cdot 10^6$ t mennyiséget közlekedési ágazatban kifejezve [6]. (Megjegyzem, hogy Németországban a meglévő biodízel kapacitásból 200 ezer tonnát a nem motorhajtóanyag célú felhasználás köti le, míg a fennmaradó rész kb. 60%-ában állítanak elő biodízelt.) Néhány európai ország biodízelgyártó kapacitását a 2. táblázat tartalmazza [7-12].

2. táblázat

Biodízelgyártó kapacitások

Ország	Biodízelgyártó kapacitás, 10 ³ t/év	
	meglevő	építés alatt
Németország (2004)	1097	173
Franciaország (2004)	467,5	440*
Ausztria (2004)	100	?
Szlovákia (2002)	~75	?
Csehország (2001)	~32	?
Olaszország (2004)	419	?
Belgium (2001)	~85	?
Magyarország (2003)	~3	3 (?)
Görögország (2004)	0	80
Spanyolország (2004)	70	?
Dánia (2004)	44	?
Nagy-Britannia (2004)	15	?

* 2007-ig

Magyarországon, a Bábolnán 1995-ben megépült kb. $20 \cdot 10^3$ t/év kapacitású üzem teljes terheléssel sohasem üzemelt, és valószínűleg nem is fog. A 2003-ban Kunhegyesen megépített kb. $3 \cdot 10^3$ t/év kapacitású üzemet próbaüzem után leállították, megfelelő támogatás hiányára hivatkozva. Teljes adómentesség és dm³-enként 30 Ft támogatás esetén is gazdaságtalannak ítélték a biodízelgyártást.

Az 2003/30/EC direktiva értelmében az Uniós tagországoknak 2005 végére 2,0% biohajtóanyagot kellene bekeverni a teljes motorhajtóanyag felhasználás energiatartalmára vonatkoztatva. Már 2005 elején több tagország jelezte, hogy ettől az értéktől jelentősen el fog maradni, sőt Dánia egyáltalán nem szándékozik biohajtóanyagot bekeverni a hajtóanyagokba. A legtöbbet Svédország, Csehország és Ausztria vállalta, 3,0%-ot. Magyarország tervezett biohajtóanyag felhasználása 0,4%. Az Európai Unió átlag 1,4% körül várható [13].

Az EU-ban minden lehetőségre (pl. nem szabványos minőségű biodízel termékek forgalmazására) felkészülve kidolgozták a növényolaj-zsírsav-metilészter tüzelőolaj szabványt is, amelyet Magyarország is honosított [lásd 3. melléklet].

Hazánkban is, mint az Európai Unió egyik tagjában, szükség van a biohajtóanyagok előállításával és felhasználásával kapcsolatos további lehetőségek felderítésére, feltárására és a lehetséges, **gazdaságos és környezetbarát** megoldások kiválasztására, illetőleg kidolgozására, ezen belül – többek között – a növényolajok és származékaik különböző célú felhasználhatóságára.

Dolgozatom célkitűzéseinek megfelelően a biohajtóanyagok közül a továbbiakban csak a NOME-val kapcsolatos fontosabb szakirodalmi közlemények főbb megállapításait foglalom össze, valamint megadom azok kritikai elemzését és értékelését is.

1.2. A NÖVÉNYOLAJ-ZSÍRSAV-METILÉSZTEREK

A növényolajok és származékaik (főleg a NOME) energiahordozóként és egyéb (nem élelmiszeripari) célokra való felhasználási lehetőségei a következők [14,15,16,17]:

- Diesel-motorok hajtóanyagai,
- kőolajipari és vegyipari adalékok (pl.: kenőképesség javító EP(extrem pressure), és korróziógátló adalékok),
- élelmiszeripari adalékok (pl.: cukoripari habzásgátlók),
- hidraulika olajok,
- mezőgazdasági gépek kenőanyagai,
- erdőgazdasági gépek kenőanyagai (pl.: láncfűrészolaj),
- formaleválasztó olaj,
- belsőégésű motorok kenőolajai, illetőleg komponensei (jövő),
- tüzelő- és fűtőanyagok,
- egyedi zsírsavak előállítása a vegyiparnak (mosószerek),
- bekeverés aszfaltba,
- műanyaglágyítók, stb.

Az előzőekben felsorolt valamennyi felhasználási területen növényolajok és származékaik alkalmazásának elsősorban környezetvédelmi jelentősége van, különösen a jó biolebonthatóságot illetően. A számos felhasználási terület közül a legnagyobbat a motorhajtóanyagként való felhasználás teszi ki.

Magyarországon az EU javaslat értelmében a motorhajtóanyagok biokomponenseinek (vagy azok önmagában való felhasználási) mennyiségi adatait a 4. mellékletben foglaltam össze. Megjegyzem, hogy a 4. mellékletben közölt adatok arra, az EU által előnyben részesített esetre vonatkoznak, hogy motorbenzinekből etanol vagy annak származékát (bio-etil-tercier-butil-étert) használják fel, míg dízelgázolajokban a növényolaj-zsírsav-metilésztereket [18,19]. Az adatok egyértelműen tükrözik, hogy nagyon jelentős mennyiségű biohajtóanyag előállításáról van szó. Ez nagyon gondos tervezést igényel a termesztéstől az előállításon, a minőségbiztosításon, a logisztikai rendszeren és egyebeken át a végső felhasználásig.

A növényoaj-zsírsav-metilésztereknek Diesel-motorokban való felhasználásuk esetén az alábbi elvárásoknak kell megfelelniük [20-27]:

➤ **MEGLEVŐ MOTOROKBAN VALÓ ALKALMAZHATÓSÁG:**

- ne okozzon beruházási bizonytalanságot az üzemeltetőnél,
- ne legyen piacevezetési fékező hatása,
- hajtóanyaggyártók és -forgalmazók kockázatmentessége,
- gépjárművek üzemeltethetősége alternatív hajtóanyag hiányában hagyományossal (pl. távolsági közlekedés, gépjármű eladása stb.).

➤ **MEGLEVŐ MOTOROK KISMÉRTÉKŰ ÁTALAKÍTÁSI IGÉNYE:**

- problémamentes és kis költségű megvalósítás,
- alkalmasság a hagyományos hajtóanyaggal való üzemeltetésre vagy könnyű visszaállíthatóság,
- beállítható paraméterek változtatása (pl. befecskendezett hajtóanyag mennyisége, rövidebb olajcsere-időköz, más motorolaj stb.).

➤ **KÖRNYEZETVÉDELMI ÉS HUMÁNBOLÓGIAI SZEMPONTBÓL LEGALÁBB OLYANNAK KELL LENNIÜK, MINT A HAGYOMÁNYOS HAJTÓANYAGOKNAK:**

- korlátozott emisszió (szénhidrogének, szén-monoxid, nitrogén-oxidok, részecskék),
- fontosabb nem korlátozott kibocsátások: pl. többgyűrűs aromások, aldehidek,
- kis összes (teljes életsiklusú) szén-dioxid-emisszió,
- jó biológiai lebonthatóság,
- nem nagyobb zajkibocsátás stb.

➤ **ÜZEMELTETHETŐSÉG LEGKISEBB JÁRULÉKOS KÖLTSÉGRÁFORDÍTÁSSAL:**

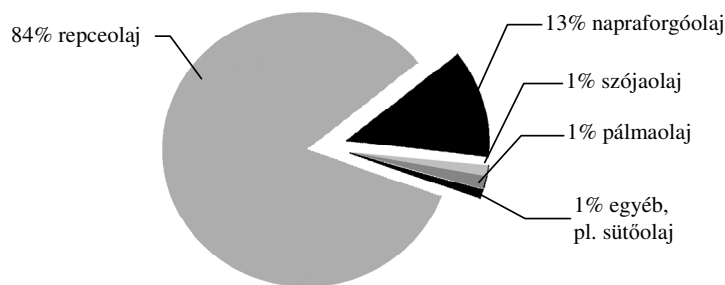
- ne legyen nagyobb a fogyasztás,
- hosszútávú rendelkezésre állás,
- karbantartási és javítási költségek ne növekedjenek,
- ne legyen drágább a hagyományos hajtóanyagoknál,
- összeférhetőség a szokásos motorolajokkal (ne rövidítse a csereperiódust és ne igényeljen drágább olajat stb.).

➤ ELEGENDŐ ÉS ÁLLANDÓ MINŐSÉGŰ HAJTÓANYAG RENDELKEZÉSRE ÁLLÁSA MINDENHOL:

- megfelelő infrastruktúra.

1.2.1. A NOME alapanyagai

Biodízelnak neveznek tágabb értelemben minden, a Diesel-motorok működtetésére felhasználható növényolajat és természetes zsírt vagy azok valamilyen származékát, míg szűkebb értelemben azonban csak ezek átészterezett származékait, de sok esetben csupán a repceolaj-zsírsav-metilésztereket (RME). Ez utóbbi oka az, hogy a repceolaj a nyersanyagforrás kb. 84%-át teszi ki a világon (2. ábra) [28].



2. ábra

A biodízeln motorhajtóanyagok nyersanyagbázisának megoszlása a világon

A növényolaj-zsírsav-metilésztereket tehát növényolajok metil-alkohollal (metanol) való átészterezésével állítják elő. A metanolt napjainkban leggyakrabban fosszilis eredetű szintézisgázból állítják elő. Ezért ezzel a továbbiakban nem foglalkozom.

A NOME előállítására szolgáló növényolajok összetétele első ránézésre nagyon hasonló, mert a kb. 95-97%-ukat kitevő trigliceridek glicerinnél és azonos egyedi zsírsavakból épülnek fel, de az egyes zsírsavak részarányában lényegesen különbözhetnek. Ez döntő lehet a NOME minősége szempontjából. A nyers növényolaj ezen kívül ún. szabad zsírsavakat és azok oxidációs termékeit, foszfatidokat (pl. lecitint), vitaminokat (pl. tokoferolok), vizet, mono- és diglicerideket, színezékeket, szabad cukrokat, glükolipideket, szénhidrogéneket, gyantákat, szterolokat, viaszokat, íz- és szaganyagokat, oxidációt katalizáló hatású fémeket (pl. réz) stb. tartalmaz. (A növényolajokban emulzió formájában levő anyagokat nyálkaanyagoknak nevezik.)

A növényolajokat a különböző olajos magvakból nyerik ki. A magvakból az olajat sajtolással (pl. csigas sajtolókban) [29,30,31,32] vagy sajtoló őrléssel (olajmalmok) és/vagy

extrakcióval [29,33,34,35] nyerik ki. E művelet során kapják – a növényolajon kívül – a „présfogácsát” (állati takarmány), amelynek olajtartalma 4-8%.

Élelmiszeripari feldolgozás esetén a sajtolást követő extrakciót főleg n-hexán frakcióval végzik. A kinyeréshez – az oldószer eltávolítása után – különböző finomítási lépések, így a szűrés, a nyálkamentesítés (a nyálkaanyagok víz hatására megduzzadnak, és olajban oldhatatlanokká válnak) és a zsírsavak semlegesítése is hozzátartozik. Ekkor egy technikai minőségű növényolajat nyernek. (Étkezési célokra ezután még derítéssel és szagtalanítással teljesen finomított olajat állítanak elő kémiai és/vagy fizikai finomítással.) Motorhajtóanyagként általában a sajtoló őrléssel nyert növényolajokat, illetőleg ezek származékait használják fel. A lehetséges előkészítési műveletek közül annyit és olyan hatékonyságúakat kell kiválasztani, hogy a finomított növényolajban már ne legyen annyi nemkívánatos komponens (összetevő), amely hátrányosan befolyásolná a további feldolgozást (pl. átészterezést) és rontaná a biomotorhajtóanyag alkalmazástechnikai jellemzőit [36].

Magyarországon motorhajtóanyagként a napraforgó- és a repceolaj, illetőleg ezek kémiaiilag átalakított származékai jöhetnek szóba, ezért a továbbiakban főleg csak ezekkel foglalkozom.

1.2.1.1. A növényolajok felépítése és jellemzői

A különböző magvak olajtartalma eltérő, és a kinyert olaj összetétele és minősége is különböző (3. és 4. táblázat) [1,37]. (Megjegyzem, hogy a nagyszámú szakirodalmi közleményben ugyanazokra a növényolajokra egymástól eltérő adatokat közölnek. Ennek oka, hogy a jellemző adatokat különböző fajtákra és a műszaki fejlettség mindenkori szintjének megfelelő technológiával előállított növényolajokra, az akkor rendelkezésre álló analitikai módszerekkel és eszközökkel határozták meg. Ezért az összehasonlító adatokat csak egy-egy publikációból idéztem. Az említettek miatt például a repceolajra napjainkban érvényes jellemzőket a dízelgázolajével összehasonlításban külön táblázatban is megadom: lásd később 6. táblázat).

3. táblázat
Olajos magvak jellemző olaj- és szárazanyag-tartalma

Magvak	Olajtartalom %	Szárazanyag tartalom, %	Fehérjetartalom (szárazanyagban), %
Repce	~40	59	34
Napraforgó	~47	37	37
Szója	~18	79	-
Pálma	~47	53	-
Mogyoró	~45	55	48
Gyapot	~18–25	44	38

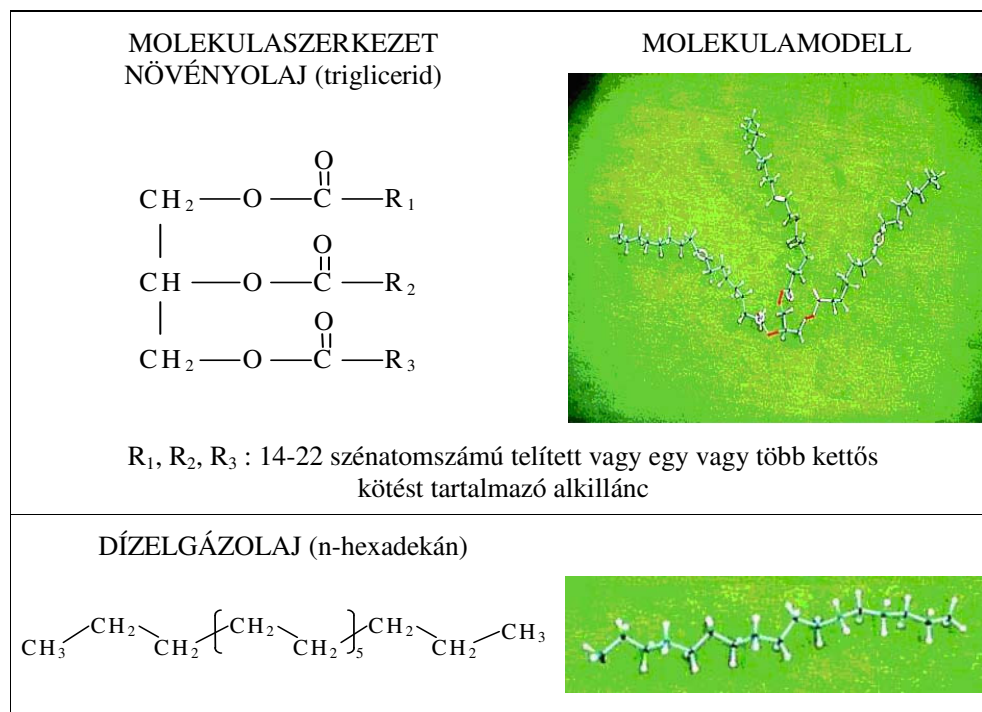
4. táblázat
Különböző növényolajok jellemző fizikai-kémiai adatai

Jellemzők	Repceolaj	Napraforgó- olaj	Szójaolaj	Pálmaolaj	Gyapotolaj	Lenolaj
Sűrűség, 15°C, g/cm ³	0,915	0,925	0,930	0,920	0,925	0,933
Lobbanáspont, °C	317	316	330	267	320	-
Zavarosodáspont, °C	0	-4	-8	31	4	-15
Dermedéspont, °C	-32	-15	-12	24	-15	-18
Kinematikai viszkozitás, 40°C, mm ² /s	37,0	33,9	32,8	39,6	33,5	27,2
Jódszám, g I ₂ /100 g	113	132	134	46	108	186
Elszappanosítási szám, mg KOH/g	175	190	192	-	195	192
Fűtőérték, MJ/kg	40,5	39,8	39,7	35,0	39,7	39,5
Cetánszám	38	37	38	42	42	35

A növényolajokat – mint már említettük – természetes gliceridek alkotják, azaz a háromértékű alkoholnak, a glicerinnel különböző zsírsavakkal alkotott észterei. A glicerinnel általában három, különböző szerkezetű zsírsav kapcsolódik. A 3. ábrán egy növényolaj és egy gázolaj molekulamodellje található [1]. Ezen jól látszik, hogy a növényolajok és a dízelgázolajok alapvetően más molekulaszervezetűek. A növényolajokat alkotó trigliceridek felépítésében több telítetlen karbonsav vesz részt (lásd az összehasonlító 5. táblázatot [1]), amelyek statisztikus eloszlása eltér az 1:1:1 aránytól.

A molekulák szerkezete alapvetően meghatározza a növényolaj fizikai-kémiai tulajdonságait. Például a kettőskötések hátrányosan befolyásolják a molekulák hő- és oxidációs stabilitását. Az észtercsoport miatt a molekulák vízre érzékenyek, ott könnyen felhasadnak

(hidrolizálnak), és az észterek alkotó elemeikre bomlanak. Mind a két folyamatban keletkeznek savak is, amelyek a hajtóanyag-ellátó rendszerben, a motorelemeken korróziót okozhatnak és ronszolhatják a tömítéseket [24,38]. Bizonyos helyeken ezek a savas komponensek a motorolajjal is közvetlen kölcsönhatásba kerülhetnek. Ennek következtében jelentős mértékben csökkenhet a motorolaj bázikus tartaléka, és az adalékokkal antagonisztikus kölcsönhatások alakulhatnak ki. Ezek hatására pedig jelentős mértékben (30-50%-kal) rövidül a motorolajok csereperiódusának ideje.



3. ábra

A repceolaj és egy paraffinos dízelgázolaj jellemző molekulaszervezete és molekulamodellje

Az észterek többségét – elsősorban a viszonylag labilis észterkötések miatt – a mikroorganizmusok jó hatásfokkal bontják a természetben, de a tárolás közben is [24,38]!

A repcefajta kiválasztásakor ügyelni kell arra, hogy a repceolaj hajtóanyagként és étkezési célra való felhasználás esetén lehetőleg kevés erukasavat tartalmazzon. Ennek oka egyrészt az említett sav vegyes észtereinek negatív hatása a repceolaj kezelhetőségére és égési jellemzőire, másrészt az, hogy az erukasav rosszul emészthető, és az izom- és májsejtekben lerakódva káros elváltozásokat okoz. Ezen kívül a sajtoláskor keletkező magpogácsában maradvány állati takarmányozáskor szintén negatív hatással van az állatok gyarapodására, sőt azok elpusztulását is okozhatja.

5. táblázat

Zsírok és növényolajok jellemző zsírsavösszetétele

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	Egyéb
Faggyú	-	-	0,2	2-3	25-30	2-3	21-26	39-42	2	-	0,4-1	0,3	0,5
Disznózsír	-	-	-	1	25-30	2-5	12-16	41-51	4-22	-	-	2-3	0,2
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	5-9	4-10	44-51	13-18	7-10	-	1-4	5-8	1-3	-	-	-	-
Pálmamagolaj	2-4	3-7	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	-	-	-	-
Olivaolaj	-	-	-	-	7-16	-	1-3	64-85	4-15	0,5-1	-	-	-

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

** új növényfajta célirányos nemesítéssel

1.2.1.2. A növényolajok és dízelgázolajok tulajdonságainak összehasonlítása

A legnagyobb különbség a növényolaj és a gázolaj között, hogy a növényolaj átlagos molekulatömege legalább háromszorosa a gázolajénak. Ezen kívül az előbbiek általában legalább egy, de inkább két kettőskötést és észtercsoportot is tartalmaznak. Ezek a lényeges molekulaszervezeti különbségek okozzák a növényolajok és a dízelgázolajok fizikai-kémiai tulajdonságainak egyértelmű eltéréseit (6. táblázat) [24,32,37,39]. A közölt adatok alapján megállapítható, hogy a növényolajok fontosabb jellemzői a dízelgázolajok megfelelő adataitól a következőkben térnek el:

- nagyobb sűrűség,
- kb. nyolcszor nagyobb viszkozitás (rosszabb porlaszthatóság),
- kisebb cetánszám (rosszabb gyulladási hajlam),
- kisebb fűtőérték (nagyobb hajtóanyag-fogyasztás),
- nagyobb hidegszűrhetőségi határhőmérséklet (alkalmazási korlát kis hőmérsékleten),
- szabad zsírsav-tartalom (korrózió előidézése),
- nagy jódszám (rosszabb hő- és oxidációs stabilitás),
- kisebb kéntartalom (korrózió, savas esők megelőzése; az EU-ban csak 2005-ig volt jelentősége, a dízelgázolajokra akkor érvénybe lépő kisebb kéntartalom előírás következtében),
- könnyebb biológiai lebonthatóság (kisebb környezetszennyezés), ami tárolás során nagy hátrány is lehet stb.

Az egyes minőségi jellemzők különbségei, valamint az alkalmazástechnikai és környezetvédelmi követelmények együttes értékelése alapján megállapítható, hogy – a dízelgázolajok részbeni vagy teljes helyettesítése esetén – a növényolajok több hátrányos tulajdonsága az oka, illetőleg forrása a hajtóanyag-ellátó rendszerekben és a Diesel-motorokban tapasztalt problémáknak, üzemeltetési nehézségeknek. Ennek kiküszöbölésére a növényolajok szerkezetét kell egyre hasonlóbba tenni a dízelgázolajéhoz. Erre a következő lehetőségek adódnak:

- növénynemesítés: speciális, motorhajtóanyag célú „olajos növények” termesztése és célirányos finomítása, a motorikus felhasználás műszaki feltételeinek megteremtése,
- növényolajok kémiai átalakítása,
- Az előző kettő kombinációja.

6. táblázat

A repceolaj és a dízelgázolaj fontosabb minőségi jellemzői

Jellemzők	Repceolaj	Dízelgázolaj
		MSZ EN 590:2004
Sűrűség, 15°C, g/cm ³	0,905-0,930 (0,915)	0,820-0,845 (0,835)
Kinematikai viszkozitás, 40°C, mm ² /s	33-43 (39)	2,0-4,5 (3,5)
Fűtőérték, MJ/kg MJ/dm ³	37,0-37,2 (37,1) 33,7-34,0 (33,8)	40-44 (43,1) 35,7-35,8 (35,7)
Cetánszám	40-44 (42) finomított 50-56	≥51 (52)
Kéntartalom, mg/kg	9-120 (100)	≤50; <10
Lobbanáspont, °C	317-325 (321)	>55 (>65)
Hidegszűrhetőségi határhőmérséklet, °C	5-18 (10)	≤-20 (≤-22)
Conradson-szám*, %	0,15-0,5 (0,3)	≤0,3 (0,03)
Kezdőforráspont, °C	~210	~180
Végforráspont, °C	~320°C-tól bomlik	~350
Víztartalom, mg/kg	100-1000 (500)	≤200 (30)
Jódszám, g jód/100g	110-120	(≤5)

* a desztillációkor visszamaradó 10%-os részből meghatározva

()-ben az általánosan jellemző érték

Az első esetben a növénynevelés korszerű módszereivel olyan fajták (kisebb telítetlenszármazék, kisebb viszkozitás stb.; ilyenek pl. a nagy – >95% feletti – olajsavtartalmú növényolajok) felismerése és termesztése, amelyek legalább néhány százalékban dízelgázolajhoz keverve nem rontják jelentősen annak alkalmazástechnikai tulajdonságait, illetőleg a minőségromlás adalékolással és az üzemeltetési körülmények megfelelő megváltoztatásával ellensúlyozható [40].

A továbbiakban a növényolajok kémiai átalakítását, ezen belül is csak az átészterezéssel történő minőségjavítást tárgyalom.

1.2.2. Növényolajok átészterezési reakciója és mechanizmusai

A növényolajok átészterezésének célja a bennük levő triglicerideknek a gázolajat alkotó átlagos szénhidrogén molekulákhoz hasonló, kisebb átlagos molekulatömegű vegyületekké való átalakítása. Az átészterezést általában metanollal, vagy etanollal katalitikus úton végzik, amelynek során a növényolaj-zsír-sav-alkil-észtereket (NOME, NOEE) nyerik.

A növényolaj-zsír-sav-alkilészterek minőségét főleg a következők határozzák meg:

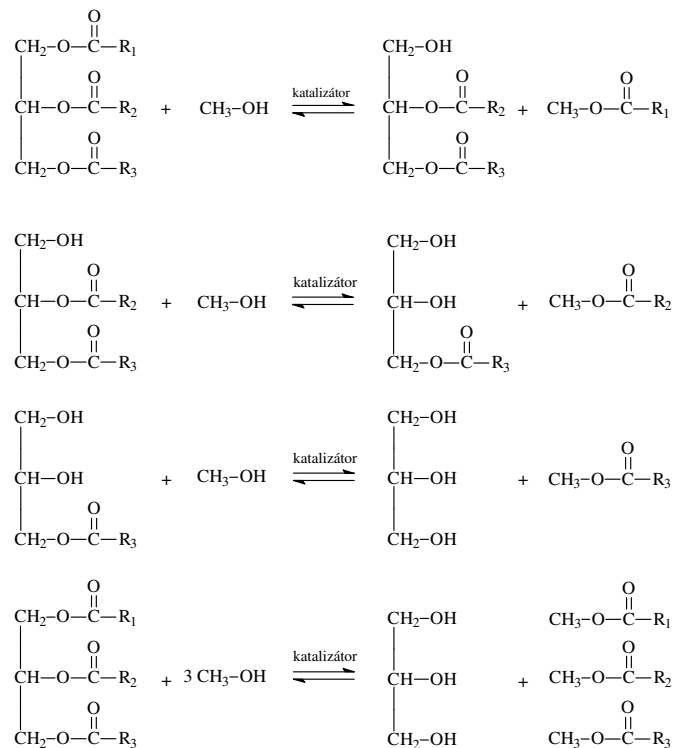
- a növényolaj fajtája, eredete és minősége,
- az átészterezéshez használt alkohol (pl.: metanol vagy etanol),
- az alkalmazott átészterezési technológia.

A növényolaj-zsír-sav-metilésztereket (NOME) a préselés (sajtolás) után nyert kezeletlen vagy megfelelően előkezelt (nyálmamentesített) növényolajban levő triglicerideknek (elsősorban 16-22 szénatomszámú, főleg telítetlen zsírsavaknak glicerinnel képzett észterei) metanollal történő katalitikus átészterezésével állítják elő. A fő- és mellékreakciókat, illetőleg a NOME szennyezőit, továbbá az átészterezés molekulamodelljét a 6. és 7. ábra szemlélteti [21,25].

A növényolajnak lúgos katalizátor jelenlétében végzett átészterezése során a glicerintriészter a lúg hatására megbomlik, és a keletkező zsírsavak a reakcióelegyben levő metanollal reagálva zsír-sav-metilészterekké alakulnak át (8. ábra). Az első lépés (I.) a lúg reakciója alkohollal, amelynek terméke az alkoxid ion és a protonált katalizátor. A triglicerid karbonil csoportjához az alkoxidion nukleofil szubsztitúcióval kapcsolódik. Ennek következtében tetraédres intermediér keletkezik (II.), amelyből alkilészter és a megfelelő anion alakul ki (III.). A katalizátor deprotonálódása után (IV.) – amelynek következtében regenerálódik az aktív komponens – már képes reagálni egy másik alkohol molekulával, és így elindítani a következő katalitikus ciklust [41].

A sav-katalizált növényolaj átészterezést a 9. ábra mutatja monogliceridre, amely azonban kiterjeszthető a di- és trigliceridekre is. A karbonil csoport protonálódásával a (II) karbokation keletkezik, amely az alkohol nukleofil támadása után tetraédres intermedierré (III) alakul, amelyből a glicerin kilépése után egy új észter (IV) keletkezik, és visszkapjuk a H^+ katalizátort [41].

A biodízel előállításának legújabb lehetséges módja az enzimkatalitikus átészterezés, melynek során katalizátorként például immobilizált lipázenzim alkalmazását javasolják. [42,43]. A szakirodalomban ezen kutatások eredményeiről csak hiányosan számolnak be; a konkrét reprodukálható reakciófeltételekről adatokat nem közöltek.



$\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$: különböző szénatomszámú és eltérő telítettségű szénhidrogénláncok, pl.

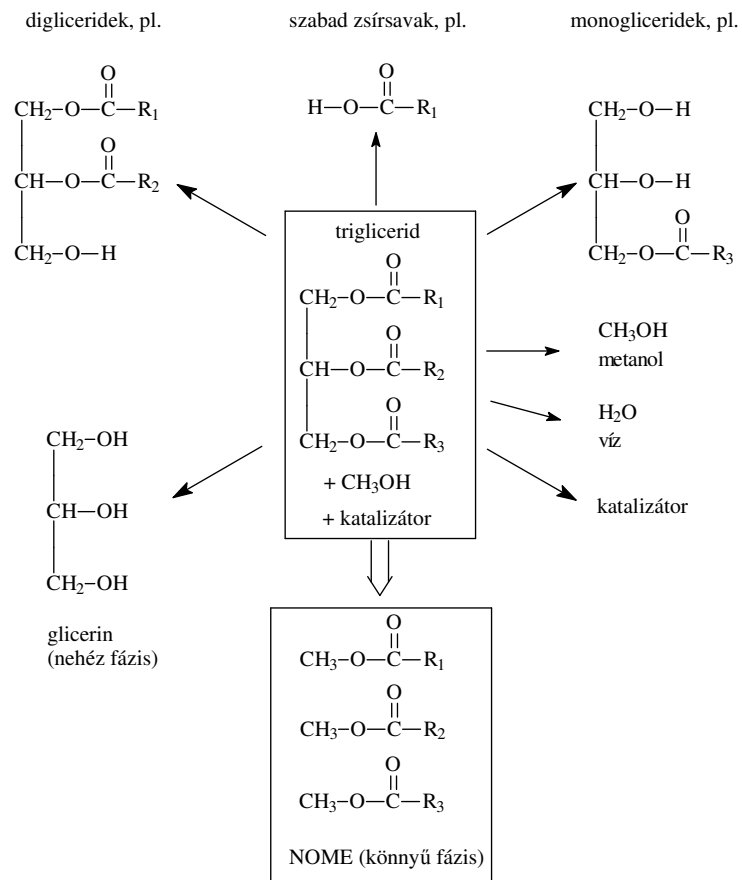
— $\text{C}_{17}\text{H}_{35}$ (sztearinsav szénhidrogén lánc),

— $(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$ (olajsav szénhidrogén lánc),

— $(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ (linolénsav szénhidrogén lánc).

6. ábra

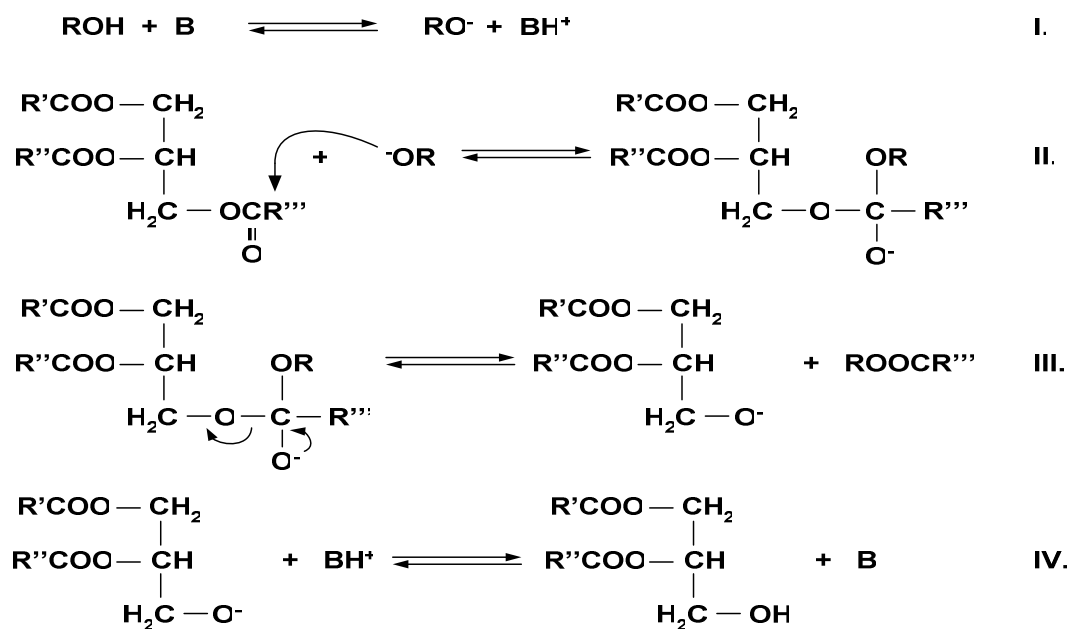
A növényolajok átszterzésének rész- és bruttó reakciói



$\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$: különböző szénatomszámú és eltérő telítettségű szénhidrogénlánc

7. ábra

A NOME lehetséges szennyezői

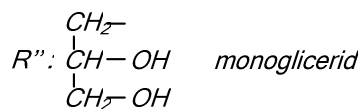
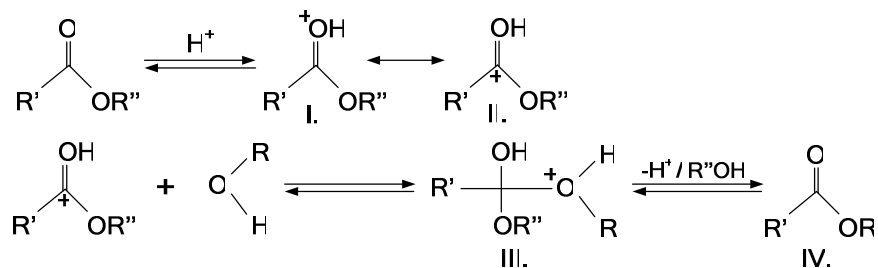


R: alkohol alkil csoportja; **B:** bázikus katalizátor

R', R'', R''': a zsírsav szénhidrogénlánc

8 ábra

A bázis-katalizált növényolaj észterezés mechanizmusa



R' : a zsírsav szénlánc

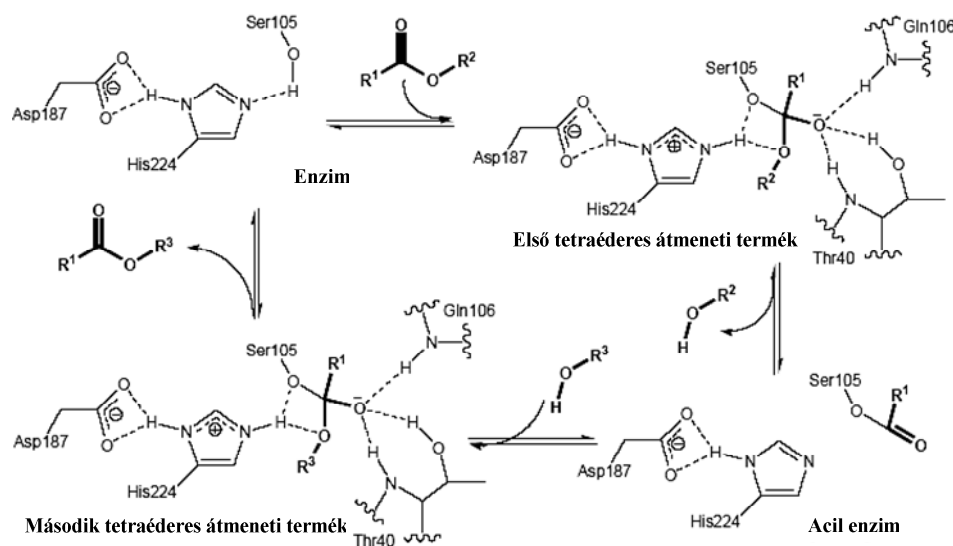
R : az alkohol alkil csoportja

9. ábra:

A sav-katalizált növényolaj észterezés mechanizmusa

Az enzimkatalizált átészterezés feltételezett mechanizmusát a *Candida antarctica* lipase B (CALB) enzimkatalizátoron mutatom be. (Kísérleteimet is ezen katalizátorcsoalád egyik tagjával végeztem.) Az enzimkatalizátor hasonlóan minden szerén-hidrolázhoz Ser105-His224-Asp187 katalitikus „triád”-ot is tartalmaz. (Ser105=105-ös szerin aminosav a fehérjében, stb.) A CALB aktív centruma egy oxianion lyukkal rendelkezik, amely stabilizálja az átmeneti állapotot és az oxianiont, a reakció közttermékét. Ez az oxianion lyuk három hidrogén-kötés donor térbeli elhelyezkedéséből adódik. A három hidrogén-kötés donor egyike a Thr40 (treonin aminosav) amid egyik oldalláncából, míg kettő a Thr40 és Gln106 „fehérjegerinc”-amidokból származik [44].

A CALB által katalizált reakciók (10. ábra) ún. „Ping-pong Bi Bi” mechanizmus szerint játszódnak le. A „Bi Bi” azt jelenti, hogy a reakcióban két szubsztrát (triglicerid és alkohol) vesz részt és két termék (alkilészterek és glicerol) keletkezik. A reakció „ping-pong”, ha valamelyik végtermék (vagy termékek) hamarabb disszociál(nak) az enzimről, mint ahogy a második és (vagy) harmadik szubsztrátum az enzimhez kapcsolódik [42]. Az első szubsztrát kapcsolódik az aktív centrumhoz és így létrejön az első tetraédes átmeneti termék (jobbra fennt). Az első termék elhagyja az aktív centrumot és acil-enzim képződik (jobbra lent). Majd a második szubsztrát kapcsolódik az aktív centrumhoz és létrejön a második tetraédes átmeneti termék (balra lent). Végül a második termék is elhagyja az aktív centrumot, és az enzim kész az újabb katalitikus ciklusra (balra fennt) [44].

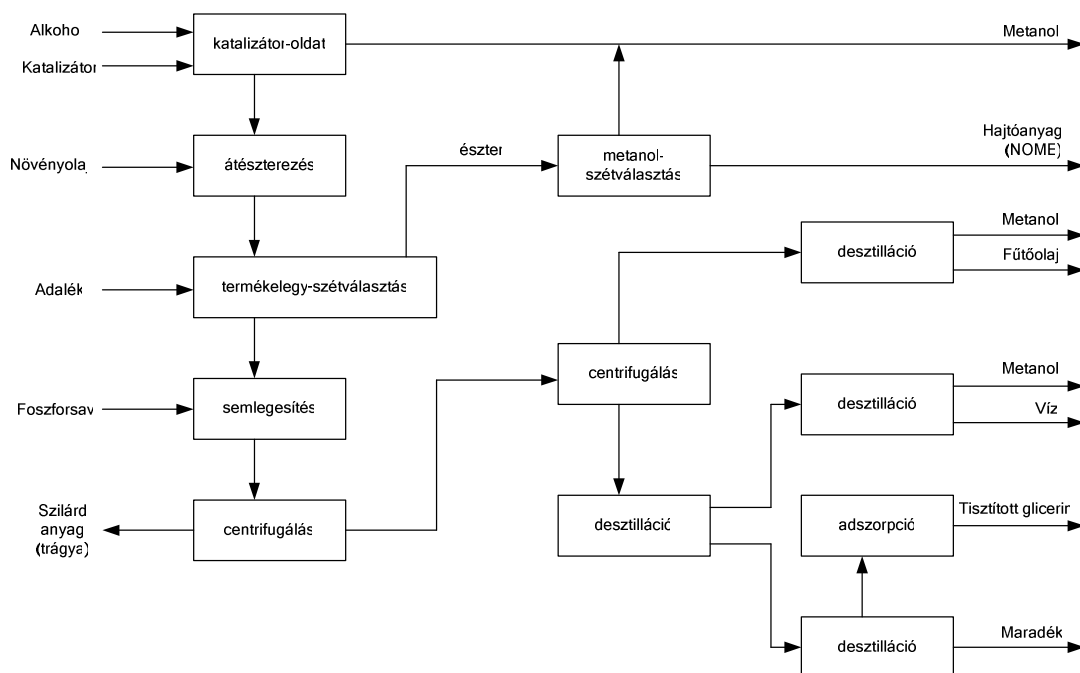


10. ábra

A *Candida antarctica* lipase B (CALB) által katalizált átészterezési mechanizmus

1.2.3. A NOME előállításának eljárásai

A növényolaj-zsír-sav-metilészterek előállításának általános elvi folyamatábrája a 11. ábrán látható [1]. Az eljárás során a növényolajat elsősorban metanollal (vagy etanollal), amelynek mennyisége 1,1-3,0 (előnyösen 1,1-1,8) mol alkohol/mol glicerid kötésben levő zsírsav, a növényolajra vonatkoztatott 0,5-5,0% nátrium- vagy kálium-hidroxid, nátrium-metilát, kalcium-oxid, sav, enzim stb. katalizátor jelenlétében, 20-80°C hőmérsékleten átészterezik. Az átészterezés során a kezdeti két fázis a reakció előrehaladtával egy fázissá válik, majd egy idő múlva újra két fázis alakul ki.



11. ábra

A növényolaj-zsír-sav-metilészterek (NOME) előállításának általános elvi folyamatábrája

Az átészterezés befejezése után a termékelegyet ülepítéssel szétválasztják. A nehezebb, glicerintartalmú fázis tartalmazza a katalizátor nagy részét, a zsírsavak katalizátorral képezett sóit (szappanok), az alkohol egy részét, a növényolajban levő egyéb szerves vegyületeket (pl. polipeptidek, foszfolipidek), kevés növényolajat és a melléktermékeket. A könnyebb észterfázisban van a növényolaj-metilészter, a feleslegben alkalmazott alkohol másik része, kevés szappan és katalizátormaradék. Ezért az észtert az alkohol eltávolítása után a megfelelő minőség elérésére tisztítani kell.

Az átészterezett termék tisztításának néhány lehetséges módja a következő:

- észter mosása vízzel, majd szárítás desztillációval,
- észter elválasztása desztillációval (pl. filmbepárlás; ez nagy energiaigényű, de nagyon tiszta lesz a termék, és a metanol elválasztása is megtörténik),
- felületaktív adalék alkalmazása (jól oldja a metanolt, a vizet és a katalizátor-maradékot).

Az átészterezéssel nagyszámú szakirodalmi közlemény és szabadalmi leírás foglalkozik [37-171]. Ezek alapján az átészterező eljárások alapvetően több szempontból osztályozhatók [1,38]. Egylépéses vagy kétlépéses technológiák. Az egylépéses eljárásokat tovább lehet osztályozni az alkalmazott katalizátor szerint lúgos, savas, az előzőek kombinációit, és enzim katalizátort alkalmazó eljárásokat [18]. (Néhány publikáció megemlíti a zeolit katalizátorok [45] és egyéb szupersavak esetleges alkalmazhatóságát is.)

A nagyszámú szakirodalmi közleményben megadott katalizátorokat (az előzőeknek megfelelő csoportosítás szerint), javasolt, illetőleg vizsgált üzemelési körülményeit és a termékelegy monoészter tartalmát az 5. melléklet táblázataiban foglaltam össze.

Ipari méretekben eddig a legnagyobb reakciósebességet lúgos katalizátorok alkalmazásával érték el. Különösen hatékonyak ezek a katalizátorok kis szabad zsírsav-tartalom (0,5% alatt) esetén. Ekkor azonban a növényolajnak és az alkoholnak is gyakorlatilag vízmentesnek (<500 ppm) kell lennie. Nagyobb szabad zsírsav- és víztartalom esetén savkatalizátor – pl.: kénsav – alkalmazását javasolják.

A kétlépéses eljárások során először a trigliceridekből „felszabadítják” a különböző zsírsavakat, majd ezt követően azokat metilalkohollal zsírsav-metilészterekké alakítják át.

A fő reakció fázisa szerint megkülönböztethetünk homogén, és heterogén katalitikus eljárásokat. A homogén reakciófázis biztosítására az intenzív keverést mind a szakaszos, mind a folyamatos üzemben alkalmazzák [95, 96]. Ezen kívül javasolják oldószerek használatát (alifás oldószer [97], THF és dioxán [98]; toluol [99]; THF [100], szuperkritikus állapotú metanol [101]), továbbá az ultrahangos keverést is (emulzióképzés) [102]. (szuperkritikus metanol 350°C 43 MPa [103,104, 105])

A technológia megvalósítási módja szerint az átészterezést szakaszos [24] és folyamatos [106] üzemmódban lehet végezni. (Egy-egy jellemző technológiai folyamatábrát mutatok be a 6. és 7. mellékletben). Az egyszerű szakaszos technológiákat kis kapacitású üzemek (500-10000 tonna biodízel/év) esetében célszerű használni, míg a nagyobb üzemeket (pl. 30 ezer tonna/év felett) folyamatos eljárással gazdaságosabban lehet működtetni [94].

Megkülönböztethetünk kisnyomású (katalizátor jelenlétében és legfeljebb 100°C-ig működő), és nagynyomású (100 bar-ig, legfeljebb 250°C hőmérsékletig működő) eljárásokat.

(A nagynyomású átészterezés előnye, hogy az alapanyag több, mint 20% szabadzsírsavat is tartalmazhat és nagy tisztaságú glicerint lehet nyerni kísérő termékként. Nagy beruházási és üzemeltetési költsége miatt azonban ez a technológia biodízel gyártására még nem terjedt el. A biodízelnél lényegesen drágább zsíralkoholok előállításakor már gazdaságos, mert a monoésztereket továbbalakítják.)

A fázisok szétválasztása alapján megkülönböztetünk ülepítő [125], centrifugálós (általában gazdaságtalan), adalékot alkalmazó (víz [126], hexán [127], monoészterek extrakciójával [128], vagy hűtéssel [14,26,27] működő, stb. eljárásokat.

A gazdaságossági (minél kisebb beruházási és üzemeltetési költségek) és üzemeltethetőségi (minimális szakértelem igénye) megfontolások miatt kezdetben elsősorban a bázis katalizált, homogénfázisú, szakaszos üzemű és kisnyomású eljárások terjedtek el. A gyártási feltételek a következők miatt nagyon kedvezőek:

- kis hőmérséklet (30-70°C),
- kis nyomás (2-5 bar),
- nagy konverzió (>98 %),
- kismértékű mellékreakciók,
- rövid reakcióidő,
- nincs különleges szerkezetanyag-igény.

A szakaszos eljárások alapanyag-rugalmassága kicsi, többféle alapanyagot, főleg kis mennyiségben, csak korszerű folyamatirányítással lehet feldolgozni, és nehéz állandó termékminőséget biztosítani.

Az egyes eljárások nagyon hasonlóak egymáshoz, mégis van közöttük néhány jellemző különbség. Ezek a következők:

- az alapanyagként felhasznált növényolaj tisztasága és összetétele,
- katalizátor (NaOH, KOH, CaO, fém-metilátok, savak, enzimek stb.),
- homogénfázis biztosításának módja (pl. ultrahang, oldószer alkalmazása),
- átészterező lépések száma (több lépésre az egyensúlyi reakciók miatt van szükség, még a metanolfelesleg ellenére is),
- átészterezési művelet paraméterei:
 - hőmérséklet,
 - nyomás,
 - metanol/triglicerid molarány stb.,
 - társoldószer („koszolvens”) használata a fázistranszfer reakciók gyorsítására,
- termékelegy szétválasztásának módja,
- semlegesítésre használt vegyületek fajtája,

- NOME tisztítása (pl. filmbepárlás, membránpermeáció),
- glicerines fázis feldolgozása.

Valamennyi eljárás esetében – legyen az folyamatos vagy szakaszos, lúggal vagy savval katalizált – érvényes az, hogy a biodízelgyártás sikerességét alapvetően befolyásolja a nyersanyagként alkalmazott növényolaj (repce, napraforgó) minősége. Ebből a szempontból döntő a magvakból készített olaj trigliceridjeiben levő zsírsavak összetétele, szénatomszáma és kettőskötéseinek száma, mert ezek egyértelműen meghatározzák az előállítható NOME fontos tulajdonságait.

Nagy jelentőségű továbbá a növényolaj finomítása után visszamaradó foszfamid- és zsírsavtartalom. Ez utóbbi értékének 0,5% alatt kell lennie lúgos katalízis esetén. Ellenkező esetben a szabad zsírsav a katalizátor egy részével sókat képez, amelyek emulzió kialakulásához, az ülepítési idő meghosszabbodásához vezetnek. Ezen kívül a glicerines fázisba kerülő szappanok zsírsav- és katalizátorvesztést okoznak. Nagy szabad zsírsav-tartalmú alapanyagok (pl. használt sütőolajok) esetén célszerű savas katalízist vagy legalább savval katalizált előészterezést alkalmazni a lúgos átészterezés előtt [98].

Természetesen a biodízelek (növényolaj-zsírsav-metilészterek) minőségét nemcsak a felhasznált növényolaj jellemzői befolyásolják nagymértékben, hanem az alkalmazott alkohol fajtája (pl. 7. táblázat) és az előállítási technológia is (8. táblázat) [37].

7.táblázat
A kettőskötések és az észterfajták hatása a cetánszámra

Zsírsav jele	Cetánszám				
	zsírsav	metilészter	etilészter	propilészter	butilészter
C18:0	61,7	75,7	76,8	69,9	80,1
C18:1	46,1	55,0	53,8	55,7	59,8
C18:2	31,4	42,2	37,1	40,6	41,6
C18:3	20,4	22,7	26,7	26,8	28,6

8. táblázat
A növényolaj minőségének és az átészterezés technológiájának hatása a biodízelek (NOME) minőségére

Minőségi jellemzők	Minőség meghatározó		Okok
	növényolaj	technológia	
Savszám		X	átalakulás, oldott katalizátor
Jódszám	X		zsírsavösszetétel
Metanoltartalom		X	desztilláció
CFPP	X		zsírsavösszetétel
Viszkozitás	X	(X)	zsírsavösszetétel (átalakulás)
Sűrűség	X		zsírsavösszetétel
Glicerín-tartalom		X	trigliceridek átalakulási foka
Szennyeződés	X	X	növényolaj minősége/fázisválasztás
Lobbanáspont		X	metanoltartalom
Kokszmaradék	X	(X)	zsírsavösszetétel (glicerín-tartalom)
Hamutartalom		X	növényolaj minősége
Foszfortartalom	X		növényolaj minősége
Cetánszám	X		zsírsavösszetétel
Oxidációs stabilitás	X		zsírsavösszetétel

Újabb kutatások ígéretes eredménye a növényolajok és állati zsírok **enzimkatalitikus** átészterezése. Az eljárás során a zsírsav-trigliceridet adott mennyiségű szerves oldószerben – amely előnyösen hexán vagy petroléter – oldják, vagy oldószer nélkül adják hozzá az alkoholt és az enzimkatalizátort, és 35-65°C közötti hőmérséklet-tartományban 4-16 óra hosszat végzik a reakciót. Ezután az enzimkatalizátort szűrővel eltávolítják, és a reakcióelegyet szétválasztják [69-91]. Ezekből a laboratóriumi kísérletekről kevés eredményt közöltek. Az összefüggések meghatározása még kezdeti fázisban van!

Növényolaj-zsírsav-metilésztetek szakaszos és/vagy folyamatos előállítására több vállalat dolgozott ki eljárást [így például: Industriebau Voogel and Not GmbH, Graz, ENERGEA Umwelttechnologie GmbH, Griffin Industries, Crown Iron Works Company, Westfalia Separator Inc., Jatrodiesel, Biodiesel International, Superior Process Technologies, Novamont/Technimont, Connemann/Feld and Hahn, Lurgi, IFP/Softproteal, Gratech, Desmet, PORIM, AGRAR-TECHNIK GmbH, HENKEL, IDAHO RESEARCH FOUNDATION (USA), KOROPECKY PARDUBICE (Csehország), LION Corp. (Japán), LUBRIZOL Corp., Ohio (USA), EKOIL Sa. Bratislava, Agricultural Utilization Research Institute (USA), NITROKÉMIA 2000, KUKK; SALAMON biodízel technológia, Szent István Egyetem (használati minta: „MOBIL biodízel üzem”) stb.]. Néhány ismertebb és megvalósított technológia fontosabb jellemzőit a 9. táblázatban foglaltuk össze.

9. táblázat

Fontosabb biodízelgyártó eljárások

Cég	Reakcióköörülmények			
	hőmérséklet, °C	nyomás, bar	katalizátor	üzemmód
Comprimo/Vogel and Noot	környezeti	1	KOH	szakaszos
University of Idaho	környezeti	1	KOH	szakaszos
Novamont/Technimont	> környezeti	1	szerves	szakaszos
Connemann/Feld and Hahn Henkel	60-70 50-120	1	NaOH sav/lúg	folyamatos folyamatos
Lurgi	60-70	1	Lúg	folyamatos
IFP/Softproteal	50-130	1	lúg/sav	szakaszos
Gratech	95	3,5	?	folyamatos
De Smet	200	50	nem lúg	folyamatos
PORIM LUT* (Jena)	<100	1	sav/lúg szerves sav	folyamatos

1.2.3.1. A NOME-előállítás energiamérlege és költségei

A NOME-előállítás energiamérlegét (amely pozitív) és költségeit az repceolaj-zsírsav-metilészter (RME) gyártás példáján a 12. ábrán mutatom be [1]. Látható, hogy a gyártáshoz felhasznált összes energia (a repce növény által megkötött napenergia, a metanollal bevitt és működtetéshez felhasznált energia) 25-26%-a alakul át RME energiává. Ha az RME-ben megjelenő energiát a mezőgazdasági termeléshez és RME-gyártáshoz felhasználttal vetjük össze, akkor kb. 1,5-ös kedvező arányszámot kapunk, amely a repcedarának állattenyésztésben történő hasznosításával kb. 2,4-re növelhető.

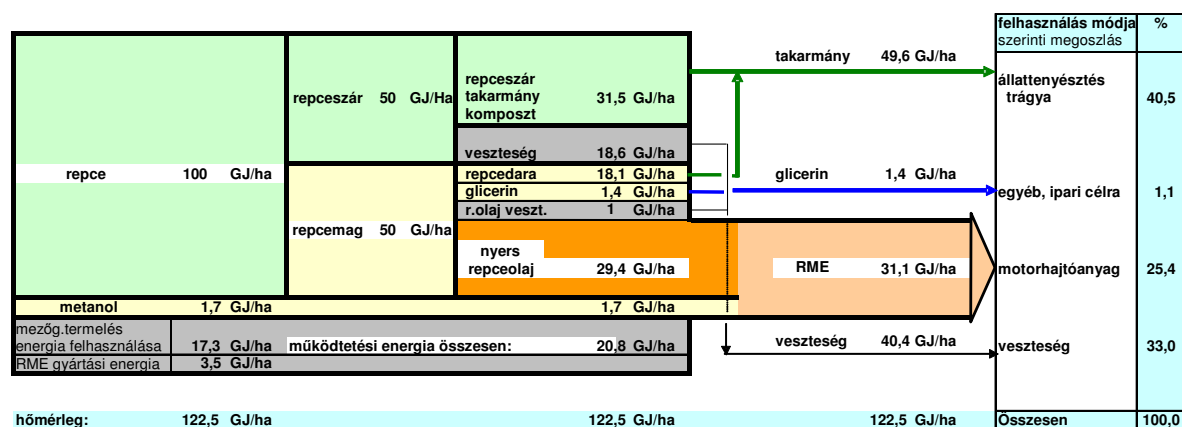
A repceolaj-zsírsav-metilészter előállítására szolgáló technológiák megítélése, továbbá a létesítendő beruházás és kapacitás nagyságának eldöntése egyrészt a cél- és melléktermékek minősége, másrészt az ezzel részben összefüggő költség- és eredmény adatok alapján lehetséges. A NOME-gyártás gazdaságosságát jelentős mértékben befolyásolja a glicerines fázis értékesítése, illetőleg továbbfeldolgozása, a glicerín kinyerése. (A glicerín fontos vegyipari alapanyag: gyógyszer-, kozmetikai ipar, adalékok stb).

Az RME-gyártás fő-, kísérő- és melléktermékeinek felhasználási lehetőségeit a 13. ábra szemlélteti, míg a gyártás költségmegoszlását (adók nélkül) a 10. táblázat, az előállítás gazdaságosságát befolyásoló tényezők hatását a 14. ábra mutatja [1]. Ezek alapján megállapítható, hogy a biodízel hajtóanyag árát elsősorban a növényolaj ára és az RME hozama szabja meg; a nagyobb kapacitású üzemek mind szakaszos, mind folyamatos üzemmódban gazdaságosabbak. Előnyt jelent az, ha többféle alapanyag áll rendelkezésre az üzem közelében (alapanyag-választási lehetőség), ezen kívül az alkalmazott eljárás

alapanyag-rugalmassága, továbbá nem utolsósorban az értékesítési lehetőség és az állami támogatás, ha van ilyen.

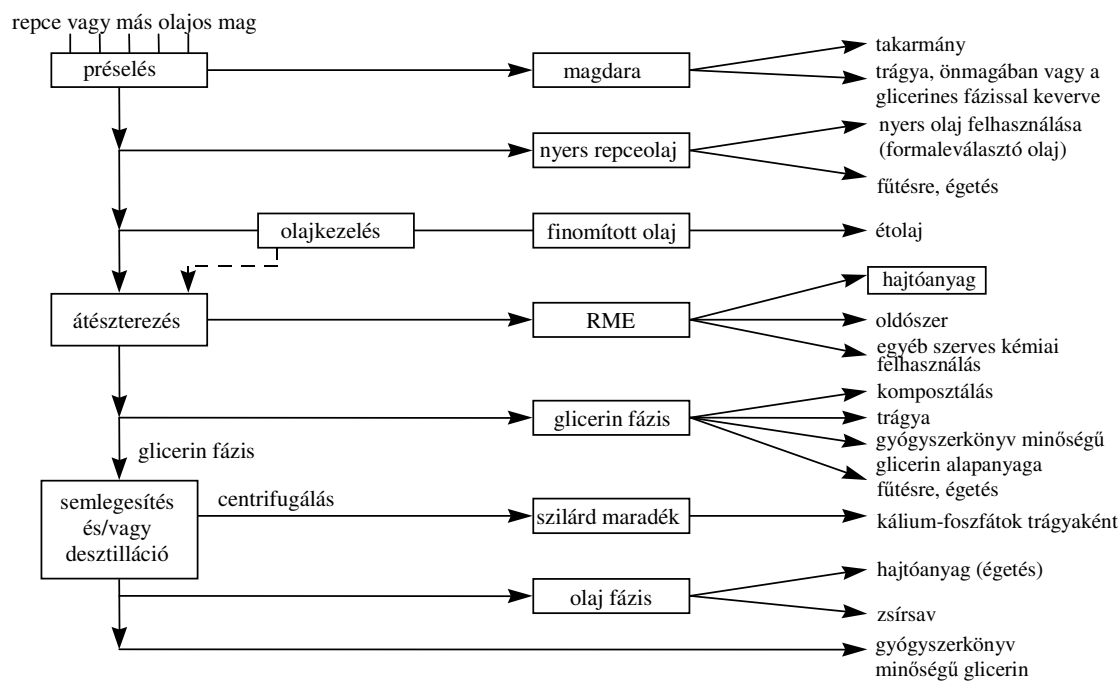
A növényolajok átészterezési folyamata egy egyszerű, kis műszaki felkészültséget igénylő művelet, de a melléktermékként keletkező glicerines fázisból a kívánt minőségű glicerint kinyerése már bonyolult és összetett technológia, amely csak költséges módon valósítható meg. Ezeknek a költségeknek a glicerint árban történő érvényesítése – főleg sok kiskapacitású üzem esetén – szinte lehetetlen. Ezt a technológiát legalább 10000-15000 t NOME/év kapacitású üzem esetén lehet gazdaságosan megvalósítani.

Az EU országokban a NOME-gyártás általában államilag támogatott. A támogatás mértéke és módja országonként változó, és a növénytermesztéstől a hajtóanyaggyártásig több részből tevődhet össze. Hazai viszonylatban a NOME-gyártás közvetlen költsége kb. 2-2,5-szöröse a kőolaj eredetű téli-nyári dízelgázolaj átlagos közvetlen költségének [1].



12. ábra

Az RME-gyártás energiamérlege és a gyártott termékek hasznosítása, GJ/ha



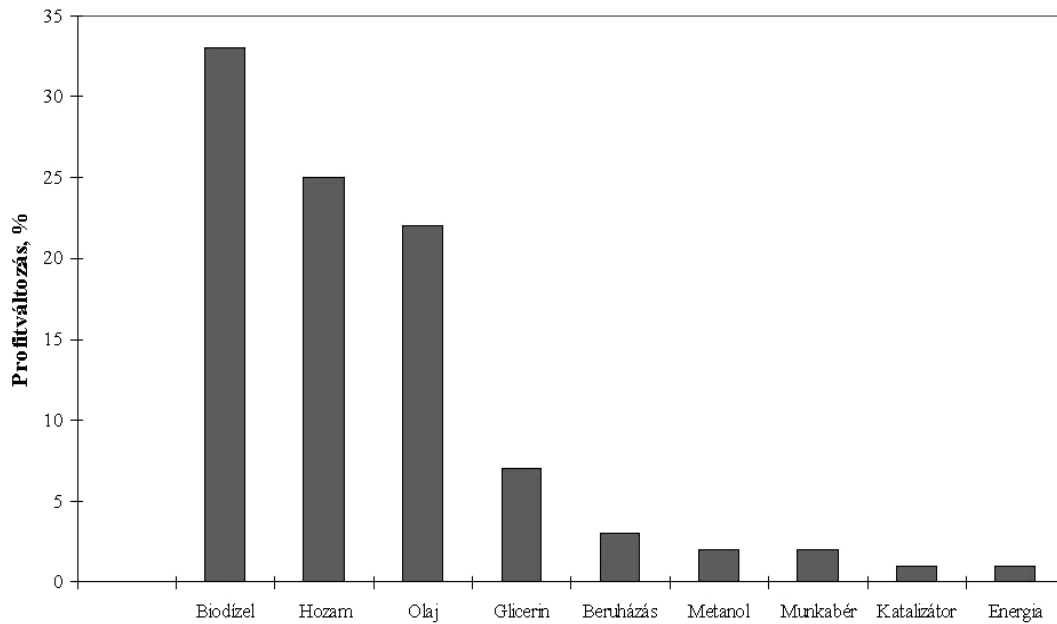
13. ábra

A repceolaj-metilészter (RME) és a kísérő-, illetőleg melléktermékek felhasználási lehetőségei különböző technológiai megoldások esetén

10. táblázat

A repceolaj-zsírsav-metilészter előállításának költségmegoszlása

Költséghely megnevezése	RME gyártás költségmegoszlása, %
Mezőgazdaság	81,2
Betakarítás, tárolás	13,6
Szállítás	3,6
Őrlés	13,9
Bevétel magpogácsa értékesítésből	-33,9
Átészterezés	20,2
Elosztás	1,4
Összes költség	100

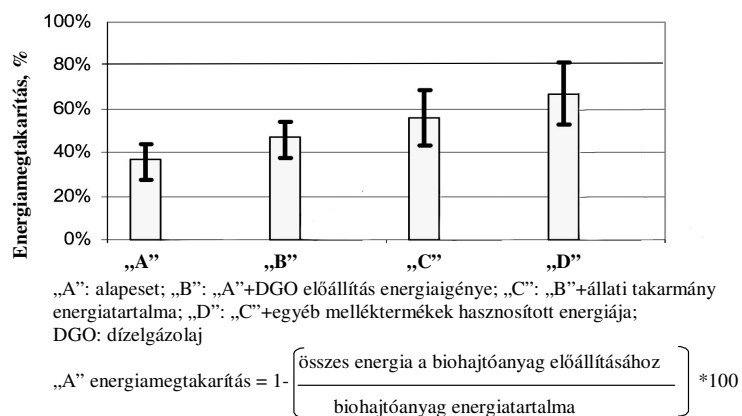


14. ábra
Biodízelgyártás gazdaságosságát befolyásoló tényezők [10%-os (ár)változás]

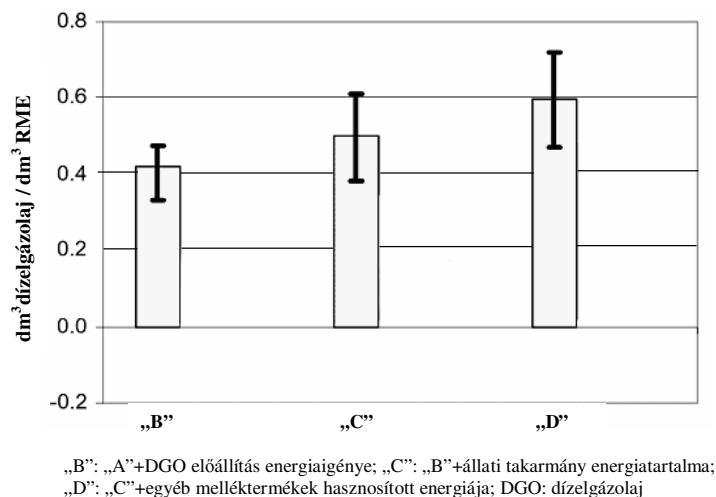
1.2.4. Növényolaj-zsír-sav-metilészterek alkalmazásának előnyei és hátrányai

Előnyök:

- hagyományos motorhajtóanyag és energia megtakarítása (15., 16. ábra),
- a hagyományos közvetlen befecskendezésű haszonjárművek Diesel-motorjait nem vagy csak igen kis mértékben kell módosítani,



15. ábra
Hagyományos motorhajtóanyag-energia nettó megtakarítása (RME)



16. ábra
 Dízelgázolaj megtakarítás;
 a helyettesített dízelgázolaj nettó térfogata (dm^3 dízelgázolaj/ dm^3 RME)

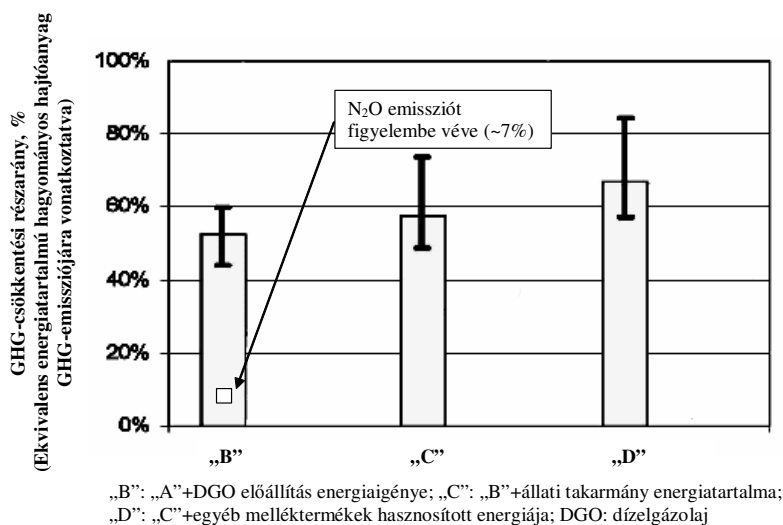
- az RME – bizonyos feltételek teljesülése esetén – mind önmagában, mind kereskedelmi dízelgázolajjal elegyítve felhasználható motorhajtóanyagként (10. táblázat),

10. táblázat
 A NOME felhasználásának formái néhány országban

Ország	Felhasználási terület	NOME-résarány, %	Alapanyag
Németország	Biodízel	100	repceolaj
Ausztria	Biodízel	100	repceolaj
Franciaország	dízelgázolajba keverve	legfeljebb 5	repceolaj
Olaszország	Tüzelőolaj	100	napraforgóolaj
Svédország	dízelgázolajba keverve, biodízel	5; 100	repceolaj
Csehország	dízelgázolajba keverve	30	repceolaj
USA	dízelgázolajba keverve	20	szójaolaj
Malajzia	Biodízel	100	pálmaolaj

- biológiailag teljesen lebontható,
- nem mérgező, mindenki különleges biztonsági intézkedések nélkül kezelheti; nem képez robbanóelegyet,
- a motor hatásfoka gyakorlatilag nem változik,
- a teljesítmény közel azonos, illetőleg a csökkenés többnyire nem túl feltűnő,
- a forgatónyomaték lefutása is kb. azonos a dízelüzemű motoréval,
- a kipufogógáz kénvegyület koncentrációja nagyon kicsi (NOME kéntartalma <10 ppm),

- haszongépjárművek esetében a szénhidrogén- és koromemisszió kisebb, mint a dízelgázolaj üzeműnél,
- személygépjárműveknél a részecskeemisszió jóval kisebb,
- a jó gyulladási hajlam miatt a motorzaj kicsi,
- néhány (≤ 5 -20) százalék koncentrációban alkalmazva gyakorlatilag nem változtatja meg a dízelgázolajok minőségét,
- jelentős mértékben javítja (már 0,5-2% koncentrációban is) a kis kén- és csökkentett aromástartalmú dízelgázolajok kenőképességét,
- megújuló energiaforrásból állítható elő, és így csökkenthető az üvegházhatás kialakulásához való hozzájárulás (17. ábra),
- bizonyos mértékű függetlenséget tesz lehetővé a kőolajkészletektől,
- hozzájárul az agrártútermelés csökkentéséhez és mezőgazdasági munkahelyek megtartásához, így a vidéki lakosság életszínvonalának növeléséhez.



17. ábra

Üvegházhatást okozó gázok (GHG gázok) kibocsátásának csökkentése (RME)

Hátrányok [18]:

- korlátozottan áll rendelkezésre,
- a repcekultúra jelentős mennyiségű nitrogén- és egyéb műtrágyát, gyomirtót, rovarirtót igényel, és így terheli a talajt és a talajvizet nitrátokkal, a légkörbe N_2O (17. ábra: a mezőről származó N_2O üvegházhatása 300-szorosa a CO_2 -ének) és ammónia kerül, amelyek hozzájárulnak az üvegházhatás és savas esők kialakulásához,
- az RME előállításához jelentős mennyiségű fosszilis eredetű segédenergia (pl. metanolszintézis, hő- és elektromos energia) is kell, amelyek előállításakor jelentős az emisszió is,
- nagy jódszám (nagy telítetlenszám, rossz hő- és oxidációs stabilitás),
- nagy víztartalom (biológiai lebomlás, korrózió),
- hidrolízis érzékenység (korrózió),
- szabad OH-csoporttal rendelkező vegyületeket is tartalmaz (színesfém korrózió),
- foszfortartalom negatív hatása az utóátalakító katalizátorokra,
- metanoltartalom (méreg),
- nagyobb hajtóanyag-felhasználás (~10-15%),
- magasabb CFPP és nagyobb viszkozitás (hidegindítási, porlasztási problémák),
- dízelgázolajhoz viszonyított, bizonyos terhelések esetén nagyobb NO_x - és akrolein-kibocsátás miatt szmogveszélyes régiókban nem használható,
- csak megfelelő összetételű motorolaj esetén garantált a hosszú időtartamú és zavartalan üzemelés,
- haszongépjárművek esetén rövidebb időközönként kell olajat cserélni, aminek következtében többletköltségek adódnak (motorolaj, szűrő és használtolaj megsemmisítése); ezek a személygépjárművekre és városi buszokra is érvényesek, de csak kisebb mértékben,
- nagyobb nyomás szükséges a hajtóanyag-ellátó rendszerben,
- tárolási problémák lépnek fel kb. 5 hónap után,
- a kipufogógáz erőteljes szaga miatt a haszongépjárművekbe kiegészítő oxidáló katalizátort kell beszerezni (többletköltség) és/vagy illatosító adalék kell,
- az RME hátrányos tulajdonságainak csökkentésére feltétlenül szükséges az adalékolásuk (pl. folyásjavítók, oxidációgátlók stb. alkalmazása),
- lényegesen nagyobb előállítási költség miatt jelentős állami támogatásra (adókedvezmények, szubvenciók) van szükség.

A biodízel motorhajtóanyagok megfelelő teljesítmény jellemzőit (kifogástalan motorüzemet), biztonságos tárolását, szállítását és kezelését – a mindenkor érvényes szabvány előírásainak (2. melléklet) teljesítésén kívül – csak megfelelő szintű adalékolással lehet biztosítani. Ilyen adalékok a cetánszámnövelők, oxidáció- és korróziógátlók, folyásjavítók, detergens-diszpergensek, demulgeátorok, sztatikus feltöltődés-gátlók stb. A biodízelek adalékolására – szerkezetükből eredően – azonban nem alkalmas mindegyik dízelgázolaj adalék. Ezekről azonban csak kevés információ áll rendelkezésre!

A növényolaj-zsír-sav-metilészterek valódi jelentőségét nem a költségelemzéssel számított (és támogatott) „ár” adja, hanem a kimutatható környezetvédelmi előnyök (napjainkban már csak a kisebb szén-dioxid kibocsátás, jobb biolbonthatóság), a mezőgazdasági túltermelési válságok levezetésében játszott szerep, azaz az ugaroltatás és a munkanélküliség csökkentése, továbbá a fosszilis energiahordozókkal (elsősorban a kőolajjal) való takarékoság, illetőleg a NOME-knak a dízelgázolajnál értékesebb és nagyobb profitot eredményező termékek nyersanyagaként való felhasználhatósága.

Irodalmazás lezárva: 2005. március 31.

2. KÍSÉRLETI RÉSZ

CÉLKITŰZÉSEK

A kísérleteim célja motorhajtóanyagként felhasználható, javított minőségű növényolaj-zsírsav-metilésztetek előállítására szolgáló, új, a hagyományos átészterezési eljárásoktól lényegesen eltérő, nagy zsírsav-metilészter hozamú enzimkatalitikus eljárás kifejlesztése laboratóriumi körülmények között. A fizikai és kémiai növényolaj finomítás hatásának vizsgálata az enzimkatalitikus átészterezés során nyert termék minőségére. A célirányos minőségjavítás érdekében javasoltuk nagy olajsavtartalmú növényolajok előállításra szolgáló növények nemesítését is. Ennek eredményeként célom volt a hagyományos és a hagyományostól jelentősen eltérő zsírsavösszetételű, hazánkban is termesztethető növényekből (napraforgó és repce) nyert olajok átészterezhetőségének vizsgálata valamint a nyert termékek minőségének összehasonlítása. Továbbá célom volt az enzimkatalitikus eljárás hatékonyságának összehasonlítása a hagyományos lúgos és savas átészterezéssel, a nyert termékek minőségének, valamint a technológiai paraméterek alapján.

Célom volt összefüggés keresése eltérő fajtájú növényekből származó növényolaj-zsírsav-metilésztetek jellemzői és zsírsavösszetétele között.

Fontos célkitűzés volt a növényolaj-zsírsav-metilészteteknek dízelgázolajokban való kimutathatóságára szolgáló vizsgálati módszerek kidolgozása, illetőleg azok továbbfejlesztése.

Ezen kívül vizsgálni kívántam a különböző zsírsavösszetételű NOME hideg tulajdonságának adalékolással történő minőségjavítási lehetőségeit.

Az új zsírsavösszetételű NOME és dízelgázolaj különböző arányú elegyeinek emissziós értékekre gyakorolt hatásának motorkísérletekkel történő vizsgálata is célom volt.

2.1. NÖVÉNYOLAJ-ZSÍRSAV-METILÉSZTEREK ELŐÁLLÍTÁSA

2.1.1. A kísérletek során felhasznált anyagok és előkészítésük

Az átészterezési kísérletek során analitikai tisztaságú metanolt használtunk. Lúgos katalízis során kálium-hidroxidot és nátrium-metilátot, savas átészterezések esetén koncentrált kénsavat, míg enzimkatalizált kísérletek során, korábbi előkísérletek eredményei alapján, a *Candida antarctica* (Novozym 435) rögzített lipázenzimet használtunk. Az enzimet makropórusos akril gyantára adszorbeálták, sűrűsége 430 kg/m^3 , átmérője 0,3-0,9 mm.

A katalizátorok (lúg és sav) semlegesítésére sósavat, illetőleg kálium-hidroxidot, valamint az észterfázis gyors elválasztáshoz diklór-metánt használtunk. A reakcióelegyek szárítására vízmentes nátrium-szulfátot alkalmaztunk.

Az átészterezési kísérletek során felhasznált növényolajok főbb jellemzőit a 11. táblázatban, míg ezek zsírsavösszetételét a 12. táblázatban foglaltam össze. Olyan jódszámú alapanyagot választottam ki, hogy abból a növényolaj-zsírsav-metilészter szabványnak megfelelő jódszámú terméket lehessen előállítani. Fő kritérium volt a 115, de inkább a 110 alatti jódszám, a szabvány előírásánál kisebb kokszosodási maradék és a minél kisebb (<1,5%) szabad zsírsavtartalom (elkerülendő a szappanképződést lúgos katalízisnél).

Az 'A' és 'A1' jelű napraforgóolaj azonos, csak az 'A1' jelű nyers, kezeletlen, míg az 'A' jelű finomított napraforgóolaj. A 'B' jelű alapanyag egy hagyományos, míg a 'C' jelű egy nemesített nagy olajsavtartalmú napraforgóolaj. A napraforgóhibridekből nyert olajokat a „Növényi alapú bio-motorhajtóanyagok előállítási feltételeinek kidolgozása és környezetvédelmi célú felhasználásának megszervezése (különös tekintettel a növényolajokra)” című NKPF konzorciumi együttműködés keretében bocsátotta rendelkezésünkre a Nyugat-Magyarországi Egyetem. A 'D' jelű egy erukasav-mentes, az 'E' jelű alapanyag kis erukasav-tartalmú osztrák repceolaj. Az 'E' és 'E1' jelű repceolaj azonos, csak az 'E1' jelű nyers, kezeletlen, míg az 'E' jelű finomított repceolaj. A 'B', 'C', 'D' 'E' jelű alapanyagok minőségét fizikai finomítással javítottuk. A napraforgó- és repceolajokat szűrővászonon szűrtük, majd nyálkátlanítottuk, savszámukat lúgos mosással csökkentettük, majd vízzel mostuk és derítettük. Ezután újabb szűrést végeztünk szűrővászonon, majd vízgőzös desztillációval vákkumban eltávolítottuk a kis szénatomszámú zsírsavakat (illóanyagokat). Végül ismételten szűrtük az olajat szűrővászonon. A pontos műveleti paramétereket lásd 2.1.6. fejezetben.

2.1.2. Kísérleti berendezések

Enzimkatalitikus átészterezés:

Az enzimkatalitikus átészterezési kísérleteket egy New Brunswick G24 típusú rázógépből végeztük. A rázógépből egyidejűleg 9 db lombikot tudunk behelyezni, így a párhuzamos méréseknél minden esetben azonos körülményeket lehetett biztosítani. A rázás sebessége és a rázógépből levő hőmérséklet szabályozható volt, és ezek az értékek az egyes párhuzamos mérések esetében 1 %-nál nagyobb mértékben nem tértek el egymástól.

11. táblázat

Az alapanyag növényolaj főbb jellemzői

Jellemzők	Napraforgóolaj				Repceolaj		
	A1	A	B	C	D	E	E1
Sűrűség, 20°C, g/cm ³	0,9194	0,9189	0,9156	0,9144	0,9178	0,9200	0,9204
Kinematikai viszkozitás, 40°C, mm ² /sec	32,5	31,1	39,9	39,2	39,9	34,4	35,0
Kinematikai viszkozitás, 100°C, mm ² /sec	7,4	7,6	8,7	8,4	8,6	7,9	8,0
Viszkozitás index	205	228	203	198	200	213	212
Nyílttéri lobbanáspont, °C (Cleveland szerint)	300 felett						
Jódszám, g jód/100g	122	108	114	95	105	102	110
Savszám, mg KOH/g	1,3	0,4	2,1	1,9	2,4	2,5	4,0
Kokszosodási maradék (10%-os lepárlási maradékból), %	0,40	0,20	0,15	0,15	0,20	0,20	0,5
Szabad zsírsavtartalom, %	0,65	0,20	1,05	0,85	1,20	1,25	2,0

12. táblázat

Az alapanyag növényolajok zsírsavösszetétele

Zsírsavösszetétel*, %	Napraforgóolaj			Repceolaj	
	A	B	C	D	E
Palmitinsav; C16:0	7,6	6,3	2,4	4,0	4,7
Palmitolajsav; C16:1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2
Sztearinsav; C18:0	3,2	3,6	2,5	1,7	2,0
Olajsav; C18:1	20,4	28,5	91,8	75,5	61,0
Linolsav; C18:2	67,6	60,3	1,2	12,3	20,5
Linolénsav; C18:3	0,1	0,1	0,6	5,2	9,1
Arachinsav; C20:0	0,2	0,2	0,8	0,3	0,6
Ejkozénsav; C20:1	0,1	0,2	0,5	0,7	1,4
Behénsav; C22:0	0,5	0,7	0,1	0,1	0,3
Erukasav; C22:1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2

* Az első szám a szénatom számot, míg a második a molekulában lévő kettőskötések számát jelenti

Ezen kísérletsorozatok termékeinek észterfázisát dialízissel választottuk el. A dialízis során egy asszimetrikus hidrofil ultraszűrő membránt használtunk, amely cellulóz acetátból készült, felülete 100 cm², és a membrán vágási száma 40 kDa (kiló Dalton) volt.

Lúgos és savas átészterezés:

A lúgos és savas átészterezéshez 500 cm³-es, változtatható fordulatszámú keverővel, vagy 100 cm³-es és 50 cm³-es mágneses keverővel ellátott négynyakú gömblombikot használtunk. A szintézisek során a folyadékfázis hőmérsékletét mértük; a készülék alkalmas változó sebességű metanol és kálium-hidroxid vagy tömény kénsav elegy adagolására; visszacsépegető hűtő biztosította a metanol teljes mennyiségének folyadék fázisban való tartását, a nagyobb előállítási hőmérsékleteken. A reakcióelegy melegítésére szabályozható fűtőtéljesítményű fűtősapkát használtunk.

2.1.3. Vizsgálati módszerek

Az alapanyag és termékek minősítésére az MSZ EN 14214:2003 „Diesel-motorok növényolaj-zsír-sav-metilészter (NOME) hajtóanyagai. Követelmények és vizsgálati módszerek” című szabványban (2. melléklet) megadott módszereket használtuk, az egyes vizsgálati szabványokban előírt precizitási adatokat betartva.

2.1.4. Kísérleti módszerek

2.1.4.1. Enzimkatalitikus átészterezés:

A növényolajat és enzimet tartalmazó lombikokat rázógépen különböző hőmérsékleten, változó időtartamon keresztül ráztuk. A metanolt eltérő mennyiségben és különböző adagszámban adtuk a reakcióelegyhez. A reakcióidő letelte után az észter fázist elválasztottuk. Az enzim katalizátor jelenlétében végzett **oldószermentes kísérletek** műveleti paramétereinek tartományait az előkísérletek alapján a következőknek választottam:

- hőmérséklet: 20-70°C
- nyomás: légköri
- metanol:triglicerid molarány: 4:1
- katalizátor: 6-12% enzim (reakcióelegyre vonatkoztatva)

- reakcióidők: 2, 4, 6, 8, 10, 12, 16 óra
- metanol adagolás: egy illetve több lépésben.

Az enzimkatalitikus átészterezések során nyert észter fázist dialízissel választottuk el. A dialízis hőmérsékletét 20 és 50 °C, míg az áramlási sebességet 45 és 85 cm³/perc között változtattuk.

2.1.4.2. Lúg katalizált átészterezés:

A kálium-hidroxid, illetőleg nátrium-metilát katalizátor jelenlétében végzett kísérletek műveleti paramétereinek tartományait a Tanszék korábbi kutatási eredményei és szakirodalmi adatok alapján a következőknek választottam:

- hőmérséklet: 20-80°C
- nyomás: légköri
- metanol:triglicerid molarány: 3:1-6:1
- katalizátor: 0,3-3% kálium-hidroxid, illetőleg nátrium-metilát (növényolajra vonatkoztatva)
- reakcióidők: 1,5; 3; 5; 7; 10; 15; 20; 30; 50; 60; 75; 90; 105; 120; 135; 150; 180; 240 perc

A reakcióidő leteltekor a reakció befagyasztására az egyes termékeket jeges vízben gyorsan lehűtöttük és eközben a kálium-hidroxid, illetve a nátrium-metilát semlegesítésére sztöchiomertikus mennyiségű sósavat adtunk a reakcióelegy kiindulási térfogatával azonos térfogatú vízben oldva. Az egyes reakcióelegyeket ezután egymás után háromszor diklór-metánnal extraháltuk. Ennek térfogata a kiindulási reakcióelegy térfogatának négyszerese volt. A szerves fázis elválasztása után azt vízmentes nátrium-szulfáttal szárítottuk, majd a diklór-metánt vákuumdesztillációval távolítottuk el.

2.1.4.3. Sav katalizált átészterezés:

A koncentrált kénsav katalizátor jelenlétében végzett kísérleteket 60°C-on, 15:1 metanol:triglicerid molarány és 5% koncentrált kénsav jelenlétében végeztük. A reakcióidő 4, 8, 12, 16, 24, 28, 32, 35 és 38 óra volt.

A reakcióidő leteltekor a reakció befagyasztására az egyes termékeket azonnal jeges vízben gyorsan lehűtöttük és eközben a koncentrált kénsav semlegesítésére, sztöchiomertikus

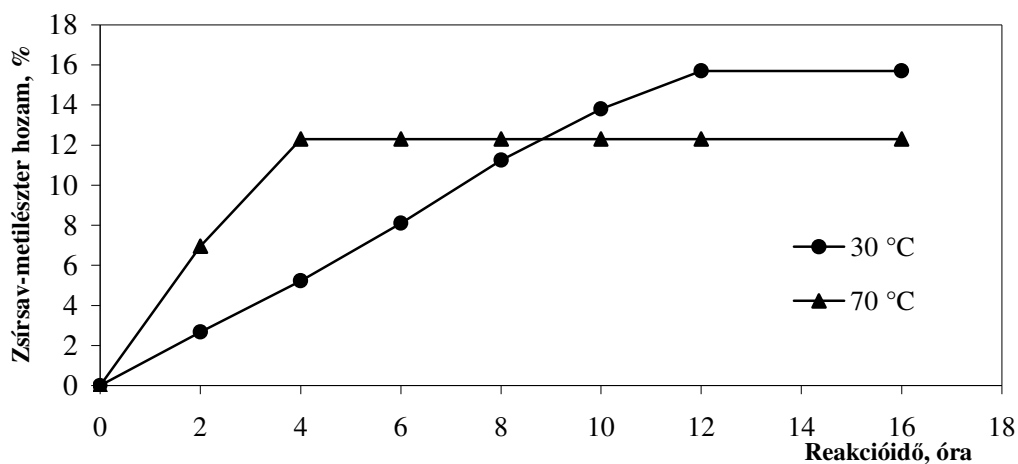
mennyiségű kálium-hidroxidot adtunk a reakcióelegy kiindulási térfogatával azonos térfogatú vízben oldva. Ezt követően a reakcióelegyet az előző fejezetben leírtak szerint kezeltük.

2.1.5. Új, nagy metil-észter hozamú enzimkatalitikus átészterezési eljárás kifejlesztése

A kísérletek során szisztematikusan vizsgáltam a Magyarországon termesztett napraforgóolaj enzimkatalizátorral történő átészterezési reakció körülményeinek metilészter-hozamot befolyásoló hatását, és vizsgáltuk a keletkező termékek minőségi és alkalmazástechnikai jellemzőit [14,69,70,71].

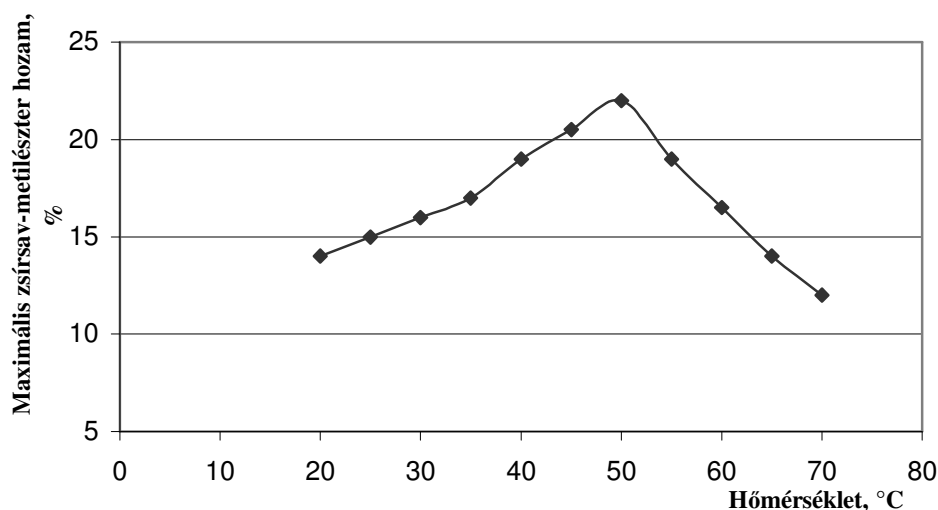
Az átészterezési kísérleteket az 'A' jelű napraforgóolajjal és 'E' jelű repceolajjal végeztük. A repceolajjal nyert eredményeket a dolgozat terjedelmére való tekintettel a 8. mellékletben mutatom be.

Enzimkatalitikus átészterezés során először meghatároztuk azt a hőmérsékletet, amelyen a kiválasztott *Candida antractica* enzimkatalizátor a legaktívabb, 1:4 növényolaj:metanol molarány és a teljes reakcióelegyre vonatkoztatva 6% enzimtartalom mellett. 30 és 70 °C hőmérsékleten (két szélső érték esetében) a 16 órás kísérletek során először 2 óránként vettünk mintát. Ezek a mintavételek elbizonytalanították az eredményeket (mintavétel során katalizátoron kívül reaktánsok is kikerültek a reakcióelegyből, meghamisítva a későbbi eredményeket), ezért külön-külön 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14 és 16 órás kísérleteket végeztünk. Az eredményeket a 18. ábra szemlélteti. Ezen az látszik, hogy 12 óra elteltével 30°C-on a zsírsav-metilészter hozam már csak nagyon kis mértékben nő.



18. ábra
Metilészter-hozam változása a reakció során
(reakcióhőmérséklet 30 és 70°C)

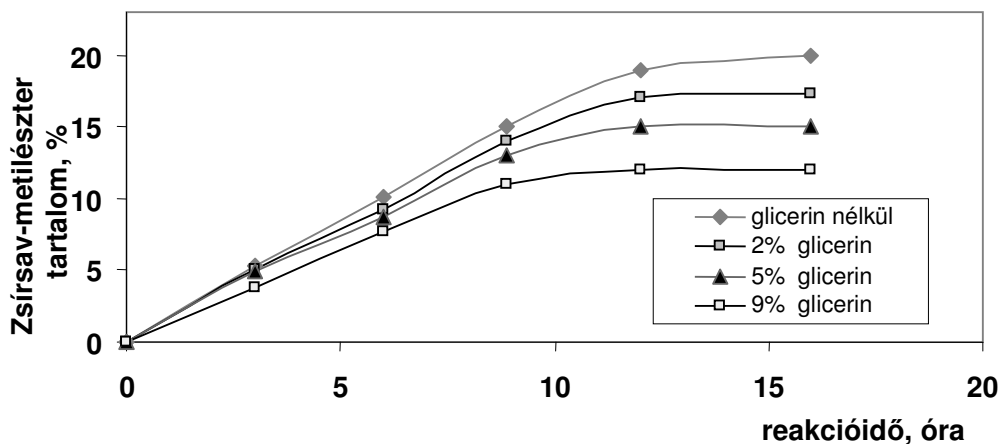
Ezután 20 és 70°C között 5°C-onként vizsgáltuk a katalizátor aktivitását továbbra is 1:4 növényolaj:metanol mólarány és 6% enzimkatalizátor mennyiség mellett 16 óra reakcióidő esetén. A 16 óra elteltével nyert hőmérséklet–zsírsav-metilészter hozam változását mutatja a 19. ábra. Az ábrán jól látszik, hogy kb. 50°C-on a legaktívabb a katalizátor.



19. ábra

A hőmérséklet hatása a katalizátor aktivitására

Az átészterezési kísérletek során vizsgáltuk a keletkezett termékek (zsírsav-metilészterek és glicerín) reakciógátló hatását is. Erre a célra átészterezési kísérleteket végeztünk különböző kezdeti metilészter és glicerín koncentrációkkal. Az eredmények alapján megállapítottam, hogy a metilészternek nincs reakciógátló hatása, viszont a gliceríné jelentős (20. ábra). Már 9% glicerín hatására a zsírsav-metilészter hozam a felére csökkent. Valószínű, hogy a glicerín nem diffundál el a katalizátor felületéről, gátolva a reaktánsok diffúzióját az enzimkatalizátor aktív centrumokhoz. Tehát szükséges és előnyös a glicerín folyamatos eltávolítása. Erre a legalkalmasabbnak a dialízist találtuk a membrán szeparációs eljárások közül.

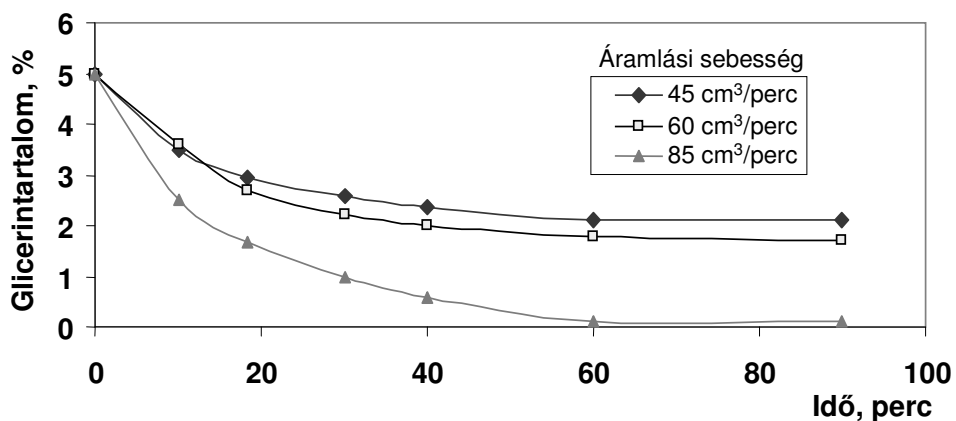


20. ábra

A glicerol reakciót gátló hatása

(6% enzim koncentráció, metanol:növényolaj mólarány 4:1, 50°C,
metanol adagolás 1 lépésben)

A dialízis során vizsgáltuk az áramlási sebesség hatását a glicerol eltávolítás mértékére. A 21. ábrán jól látszik, hogy nagyobb áramlási sebességnél jelentősen gyorsul a glicerol eltávolításának sebessége. 85 cm³/perc áramlási sebesség esetén a kiindulási glicerol koncentráció kb. 80%-át fél óra alatt el lehet távolítani.

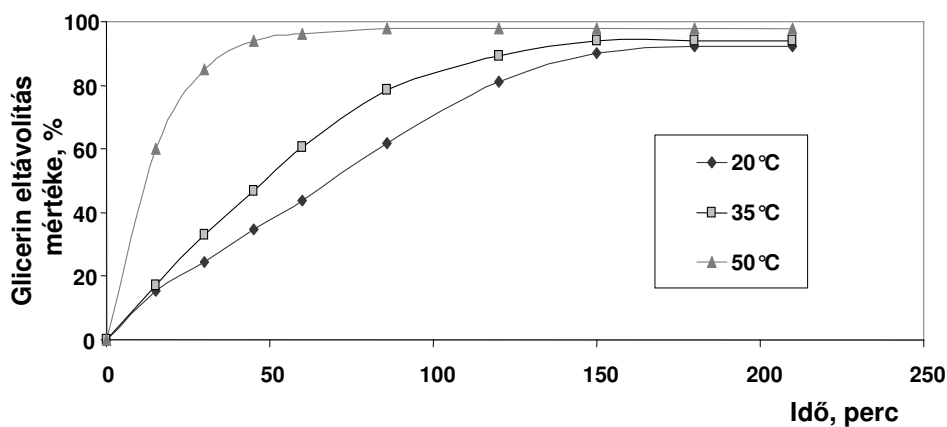


21. ábra

Az áramlási sebesség hatása a glicerol eltávolítására a dialízis során

Az áramlási sebesség meghatározása után a szétválasztás kedvező hőmérsékletét határoztuk meg. Erre a célra a hőmérsékletet 20 és 50°C között változtattuk. Az eredmények közül a két szélső értéknél, valamint a kedvezőnek talált 50°C-nál nyert glicerol eltávolítás mértékét a 22. ábrán mutatom be. Megállapítottam, hogy a szeparáció hőmérséklete

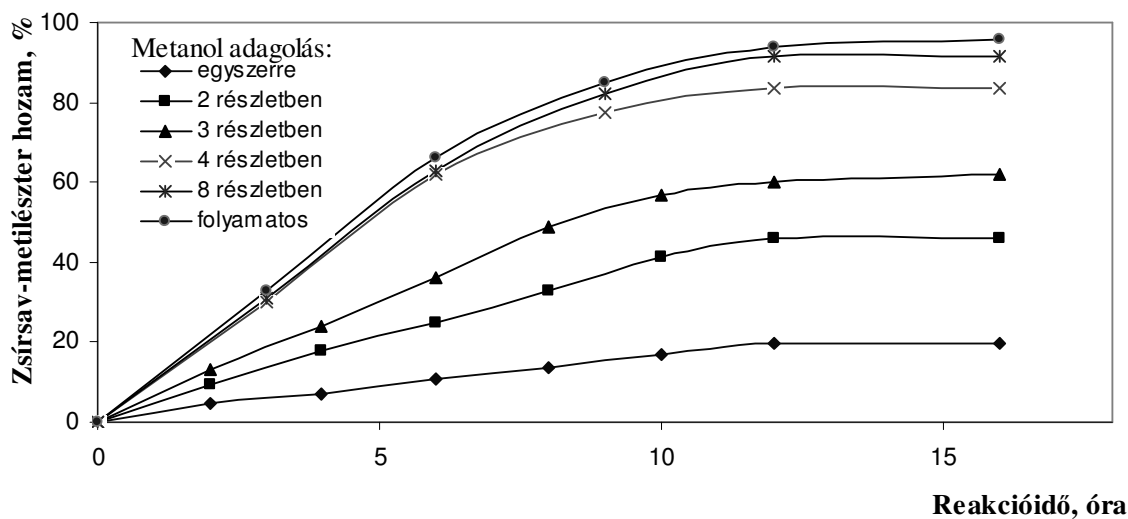
megegyezik a reakció hőmérsékletével, így nincs szükség se hűtésre, se melegítésre a szétválasztás előtt.



22. ábra

A hőmérséklet hatása a glicerín eltávolítására a dialízis során

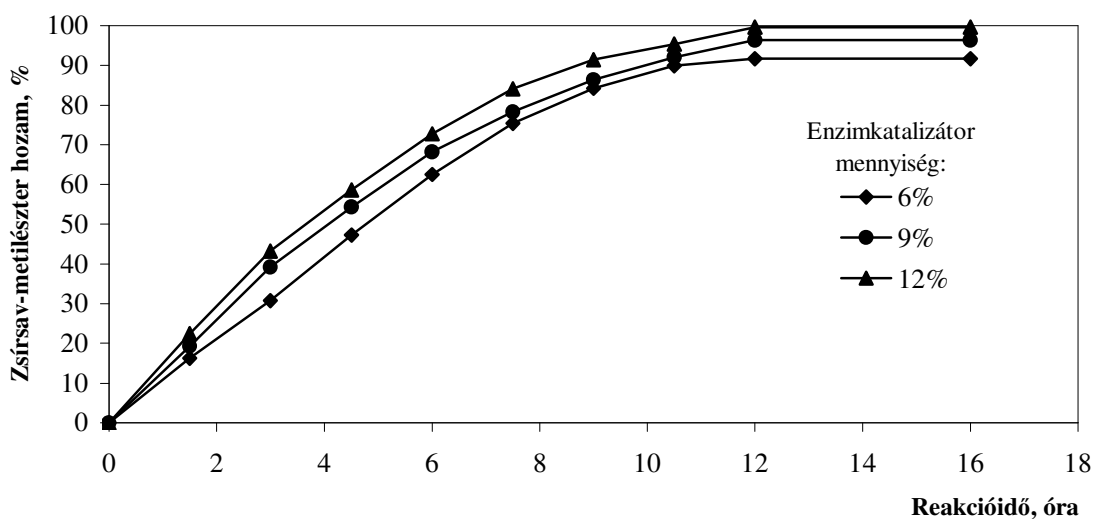
Az előkísérletek során nyert eredmények alapján arra következtettem, hogy a metanol egy részletben történő reakcióelegyhez adása erősen gátolja az átészterezési reakciót, mert a nem reagált metanol mérgezi az enzimet. Ezért kísérleteket végeztünk a metanol több részletben történő adagolása által okozott hatás megállapítására. A kísérleteket 1; 2; 3; 4 és 8 részletben történő adagolással (a reakció idő során egyenletesen elosztva) folytattuk le 50°C-on 1:4 növényolaj:metanol mólarány, 6% enzimkatalizátor mellett. A nyert eredményeket a 23. ábra szemlélteti. Ezen látható, hogy amikor a metanolt egyszerre adtuk a reakcióelegyhez, a termék 16 óra elteltével sem érte el a 20%-os zsírsav-metilészter hozamot. A legszembetűnőbb a változás az egy és két részletben történő adagolás, valamint a 3 és négy részletben történő adagolás esetében. Ez a jelentős mértékű hozamnövekedés azt sugallja, hogy célszerűbb minél kisebb adagokban a reakcióelegyhez vezetni a metanolt. A legkisebb adagolást folyamatos metanol hozzáadással lehet megoldani. Ezért tovább növeltük az adagolások számát. A folyamatos metanol hozzáadás után megállapítottam, hogy jelentős különbség van a 8 részletben történő adagolás és a folyamatos adagolás során nyert zsírsav-metilészter hozam között (94,0%, illetőleg 97,0%).



23. ábra

A metanol adagolás hatása a zsír-sav-metilészter hozamra

A kísérletsorozat végén az enzimmatalizátor mennyiségének zsír-sav-metilészter hozamra gyakorolt hatását is vizsgáltuk. Ennek során 6%; 9% és 12% enzimmatalizátor jelenlétében végeztünk kísérleteket 50°C-on 1:4 növényolaj:metanol mólarány és 8 részletben történő metanol adagolás mellett. A nyert eredményeket a 24. ábrán mutatom be. Már 9% enzimmatalizátor jelenlétében 96,5% feletti zsír-sav-metilészter tartalmat nyertünk, viszont 12% enzimmatalizátor alkalmazása esetén a hozam nagyobb volt 99,5%-nál, ami magasabb, mint az eddigi szakirodalmakban közölt értékek. A NOME konverzió kis mértékű növelése jelentős mértékben befolyásolja a profitváltozást (lásd 14. ábra).



24. ábra

Az enzimmatalizátor mennyiségének hatása a zsír-sav-metilészter hozamra

Az előzőekben bemutatott eredményeket összefoglalva megállapítottam, hogy sikerült egy új, a korábbi módszerekhez képest hulladékmentes, környezetbarát átészterezési eljárás kedvező műveleti paramétereit meghatározni. Ezen kívül 50°C-on, 1:4 növényolaj:metanol mólarány, 12% enzimkatalizátor és 8 részletben történő metanol adagolás során 99,5%-nál magasabb növényolaj-zsírsav-metilészter hozamot elérni, ami meghaladja a szakmai folyóiratokban közölt eddigi konverziókat. Dialízissel sikerült a reakció során keletkező glicerint eltávolítani, így annak a konverziót gátló hatását kiküszöbölni. Meghatároztuk a dialízis kedvező paramétereit. Sikerült a metanol enzimkatalizátort mérgező hatását csökkenteni a metanol (8 részletben történő, illetőleg folyamatos) adagolásával, így biztosítva a minél nagyobb zsírsav-metilészter hozamot.

Az előbb megállapítások igazak repceolajjal végzett kísérletekre is, mivel a nyert eredmények gyakorlatilag azonosak (8. melléklet).

A kísérleti eredmények megbízhatóságára véletlenszerűen kiválasztott műveleti paraméterek mellett újra elvégeztük az átészterezéseket és az eltérések nem voltak nagyobbak $\pm 0,5\%$ -nál, tehát az eredmények reprodukálhatóak.

2.1.6. Növényolajok finomításának hatása a NOME minőségére

A nyers növényolajok finomításakor a káros anyagokat, a trigliceridek mellett a növényolajban kis mennyiségben jelen levő foszfátidokat, szabad zsírsavakat, növényi színezőanyagokat, és azok esetleges bomlástermékeit, a zsírsavak oxidációs termékeit, íz- és szaganyagokat, oxidációt katalizáló hatású fémeket, stb. távolítjuk el. Számos, szakirodalomban közölt eredmény azt mutatja, hogy ha egy növényolaj előkészítési módja nem azonos, akkor a belőle nyert termékek minősége is jelentősen különbözik. Ezért a fizikai és kémiai növényolaj finomítási lehetőségek összehasonlítása és azok a termék növényolaj-zsírsav-metilészterek minőségi jellemzőire gyakorolt hatásainak ismerete nagyon fontos a jó minőségű növényolaj-zsírsav-metilésztert gyártó technológiák szempontjából. Így a kísérletek során minden finomítási lépés után napraforgó- és repceolajból mintát vettünk és azokat enzimkatalitikusan átésztereztük. A különböző finomítási lépések után nyert olajokból előállított növényolaj-zsírsav-metilészterek vizsgált minőségi jellemzői képezték az összehasonlítás alapját [36].

Finomítási eljárások

A növényolajoknak általunk végzett kémiai (vagy ún. lúgos savtalanításakor) és a fizikai finomításakor az egyes lépések a következők voltak:

	Kémiai finomítás	Fizikai finomítás
1.	Vizes nyálkátlanítás, gőzölés (hidratálás 85°C, 1-2% víz 20 perc.; szétválasztás 85°C)	Vizes nyálkátlanítás, gőzölés (hidratálás 85°C, 0,25 g/kg citromsav + 1-2% víz 20 perc; szétválasztás 85°C)
2.	Lúgos savtalanítás 85°C, 0,1% foszforsav-adagolás, 10 perc érlelés, lúgadolás – 10% felesleg, +2- 4% víz; szétválasztás 90°C)	„Ultra Fine” Ultra finom-nyálkátlanítás 85 °C, 0,5 g/kg citromsav-adagolás, 20 perc reagáltatás, hűtés 20°C-ra; 0,3 g/kg lúg + 4% víz adagolása, érlelés 20°C-on 5 órát, melegítés 30°C-ra, szeparálás
3.	Derítés (1g/kg derítőföld és szűrési segédanyag, 95°C, 100 mbar, 20 perc; szűrés melegen)	Derítés (3g/kg derítőföld és szűrési segédanyag, 95°C, 100 mbar, 20 perc; szűrés melegen)
4.	Szagtalanítás (220°C, 1,5 óra, 5-7 mbar, Nitrogén)	Hideg szűrés („érlelés” 6-10°C, 10-15 perc; szűrés max. 20°C-on; 1g/kg szűrési segédanyag 100 ppm viaszonként)
5.	Hideg szűrés („érlelés” 6-8°C, 10-15 perc; szűrés max. 20°C-on; 1g/kg szűrési segédanyag 100 ppm viaszonként)	Savtalanító szagtalanítás (240°C, 1 óra, 1-2 mbar, vízgőz)

A kísérletekhez Magyarországon termesztett hidegen préselt nyers 'A1' jelű napraforgóolajat és 'E1' jelű repceolajat használtuk fel. Minden egyes finomítási lépés után elvégeztük az enzimkatalitikus átészterezést (50°C; 4:1 metanol:triglicerid molarány; 12% enzimkatalizátor; metanol adagolás 8 részletben) és vizsgáltuk a nyert termékek minőségi jellemzőit.

A különböző finomítási lépésenként vett napraforgóolaj mintákból nyert napraforgóolaj-zsírsav-metilészterek főbb tulajdonságait a 13. táblázatban, míg a repceolajjal végzett kísérletek eredményeit a 9. mellékletben foglaltam össze.

A továbbiakban a napraforgóolaj-zsírsav-metilészter termék egyes jellemzőinek változását mutatom be a kémiai és fizikai finomítás egyes lépései során.

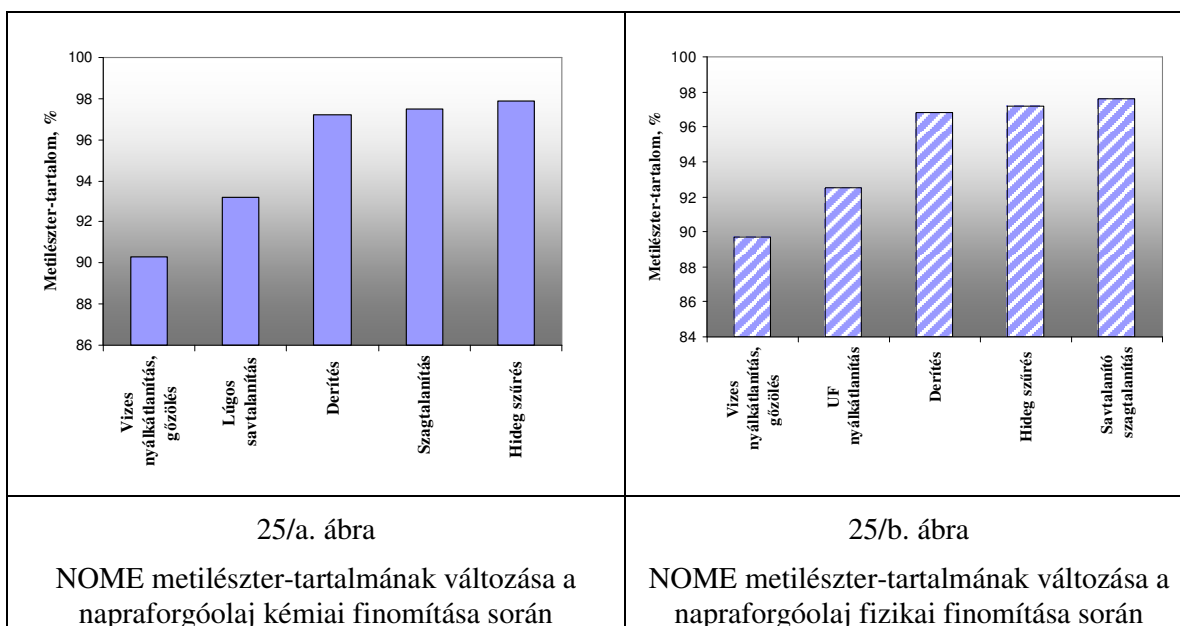
13. táblázat

Az egyes finomítási lépések között vett napraforgóolajból előállított napraforgóolaj-zsírsav-metilészterek főbb minőségi jellemzői

Jellemzők	Kémiai finomítás					Fizikai finomítás				
	Vizes nyálgátlanítás	Lúgos savalanítás	Derítés	Szagtalanítás	Hideg szűrés	Vizes nyálgátlanítás	UF nyálgátlanítás	Derítés	Hideg szűrés	Savtalanító szagtalanítás
Metilészter-tartalom, %	90,3	93,2	97,2	97,5	97,9	89,7	92,5	96,8	97,2	97,6
Foszfortartalom, mg/kg	55	4	1	-	-	50	2	-	-	-
Vastartalom, mg/kg	0,24	0,22	-	-	-	0,40	0,12	-	-	-
Réztartalom, mg/kg	0,03	-	-	-	-	0,3	0,03	-	-	-
Politeltetlen (≥ 4 kettős kötés) metilészter-tartalom, %	-	-	0,2	0,8	0,8	-	-	0,4	0,4	0,8
Savszám, mg KOH/g	1,2	0,1	0,1	0,1	0,1	1,3	1,3	1,2	1,2	0,2
Hidegszűrhetőségi határhőmérséklet, °C (CFPP)	+3	+3	0	-1	-6	+3	+2	-1	-5	-5
Oxidációs stabilitás, 110°C, h	6,1	6,6	6,0	9,1	9,0	4,9	5,3	4,0	4,4	8,7

Metilészter-tartalom

A préselt, nyers napraforgóolajjal végzett enzimkatalitikus átészterezés során nyert termék metilészter-tartalma kicsi volt (76,2 %). A finomítási műveletek során, a tisztítás mértékének növelésével a napraforgóolaj átészterezésekor egyre nagyobb metilészter-hozamot kaptunk (25/a., 25/b. ábra); ennek értéke a nyálkátlanítás és a derítés után már meghaladta a szabványban előírt 96,5%-ot. Tehát szükséges a nyers napraforgóolaj bizonyos mértékű finomítása a megfelelő metilészter-tartalom eléréséhez. Ellenkező esetben a szennyeződések elfedik az enzimkatalizátor aktívcentrumait, gátolva a monoészterek képződését.

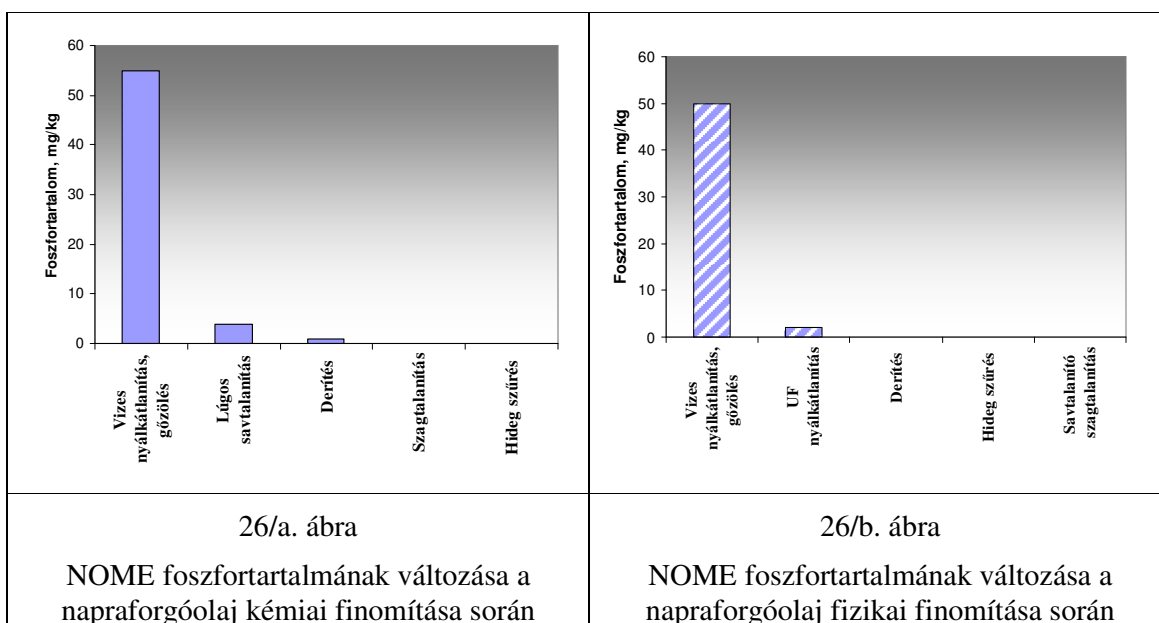


Foszfortartalom

A foszfortartalom főleg a növényolajokban természetesen jelen levő foszfolipidekből származik. A foszfolipidek poláros vegyületek, ami megmagyarázza néhány jellemző tulajdonságukat, pl. oldhatóságot poláros oldószerekben, vegyületképzés kationokkal (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , stb.). A növényolajok fémtartalma legnagyobb részt e vegyületekből adódik. A foszfortartalmú vegyületek nem teljes eltávolítása a további finomítási műveletek során jelentős problémát okozhat (pl. emulzióképződés mosás közben, habzás szárítás alatt, stb.), tehát már a finomítás első fokozataiban szinte teljesen el kell távolítani ezeket a

vegyületeket. Ezen kívül a vas- és rézionok erősen katalizálják az autooxidációt. Így a foszfolipidek nem megfelelő eltávolítása ronthatja a növényolaj, illetőleg származékainak tárolási stabilitását.

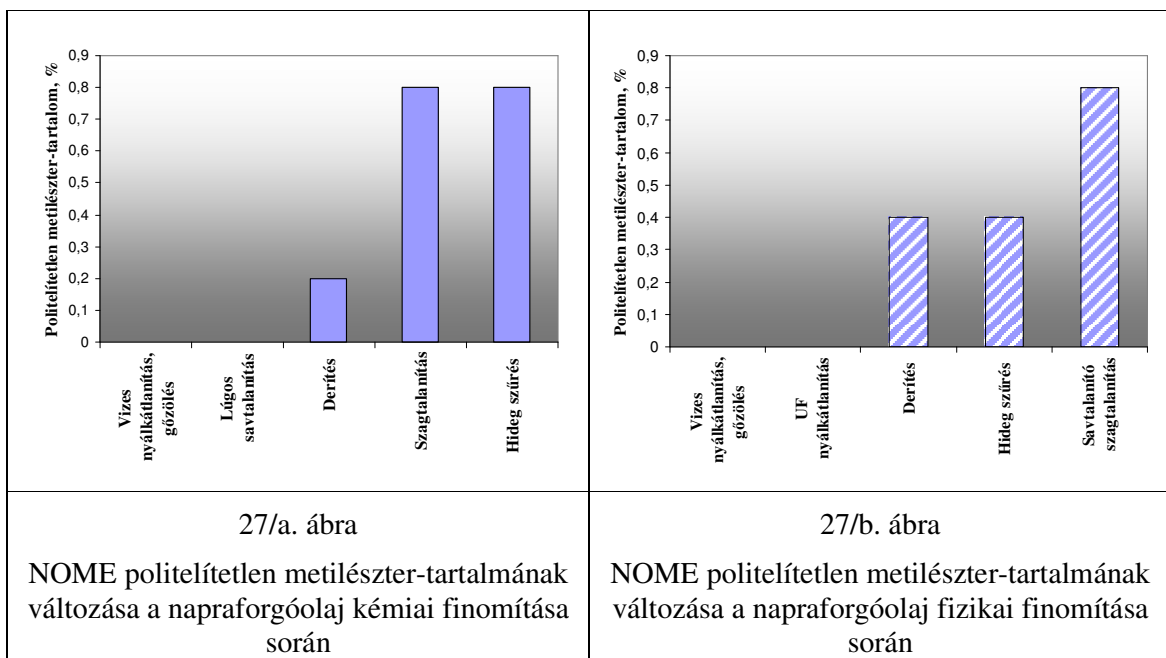
Mindkét finomítási eljárásakor nyálkátlanítás után a napraforgóolaj-metilészterek foszfortartalma kb. 50 ppm (26/a. és 26/b. ábra) volt. Kémiai finomítás során a lúgos savtalanítás után a foszfortartalom 4 ppm volt, ami a derítés után 1 ppm alatti, míg a fizikai finomítás Ultra Fine nyálkátlanítása és derítés után szintén kisebb volt 1 ppm-nél.



Többszörösen telítetlen zsírsavak

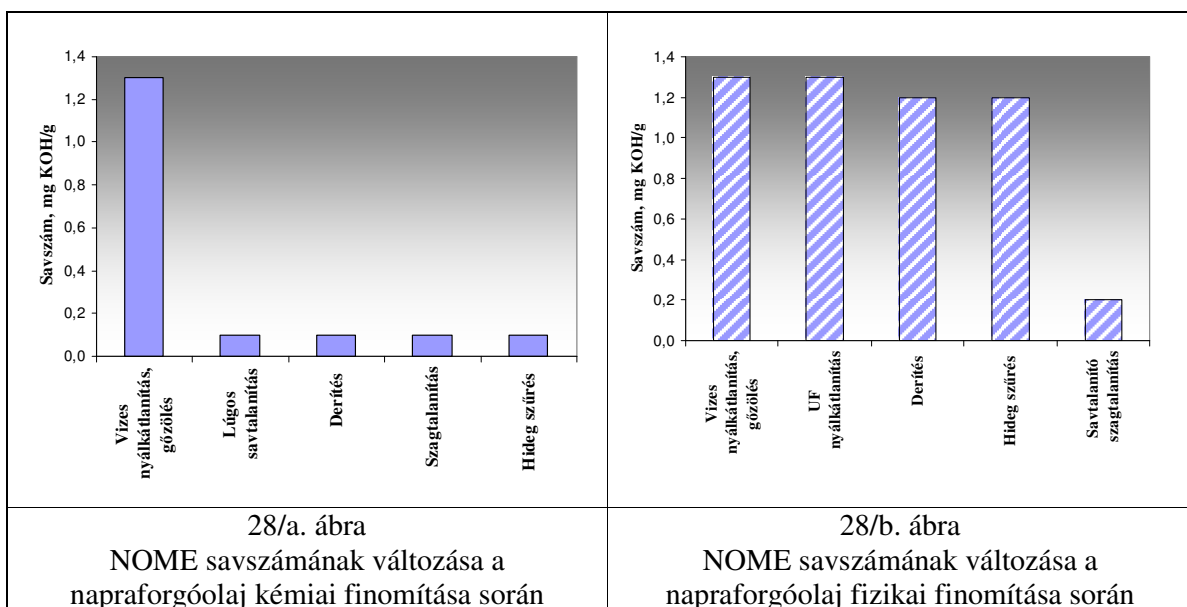
A növényolajok, így a napraforgóolajok természetes körülmények között nem tartalmaznak többszörösen telítetlen ún. politetítetlen (4 vagy annál több kettőskötést tartalmazó) zsírsavakat. Ezek csak magasabb hőmérsékleten végzett kezelések, finomítási lépések során keletkeznek (27/a. és 27/b. ábra). A jelenleg érvényes szabvány egyik új előírása a többszörösen telítetlen zsírsavak legfeljebb 1%-os engedélyezése.

Ezeknek a vegyületeknek a keletkezését a finomítási eljárások műveleti paramétereinek optimalizálásával sikerült csökkentenünk. Ez azért fontos mert, a többszörösen telítetlen vegyületek a NOME tárolási, hő- és oxidációs stabilitását jelentősen rontják valamint a motortérbe kerülve nem kívánt lerakódásokat, eltömődéseket idézhetnek elő.



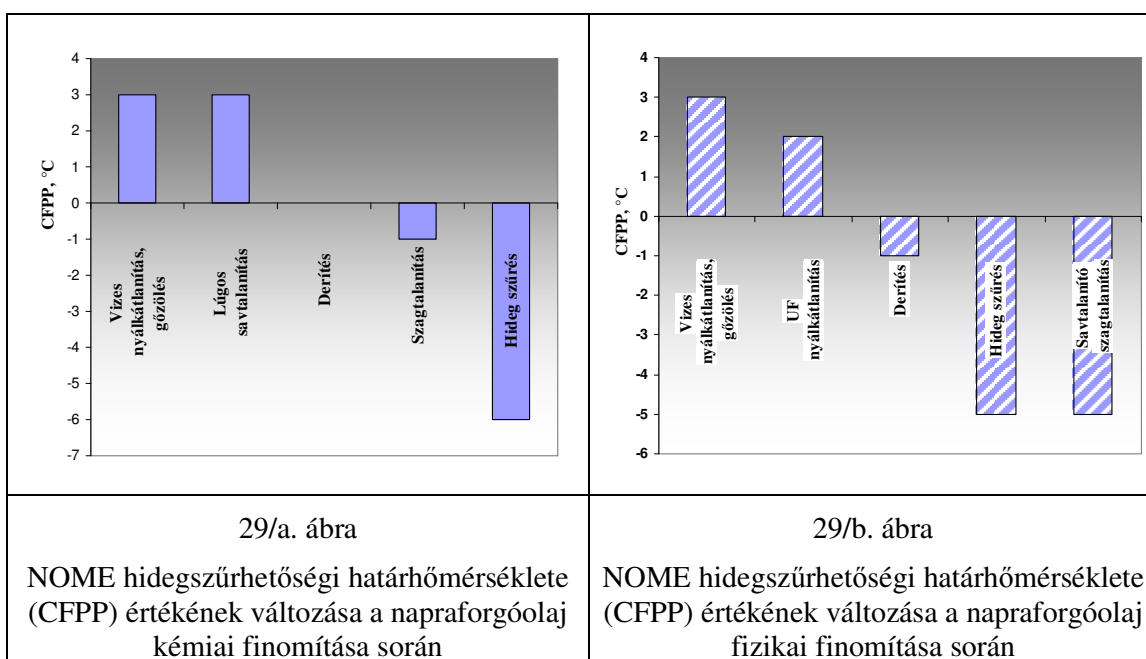
Savszám

A savszám a növényolajokban levő szabadzsírsavak mennyiségére jellemző érték. A finomítási eljárások során a NOME savszáma csak a semlegesítési lépés után érte el a szabványban előírt 0,5 mg KOH/g alatti értéket (28/a. és 28/b. ábra). Ennek akkor van jelentősége, amikor lúg katalizátort alkalmaznak az átészterezéshez, mert ekkor a szabad zsírsavak a katalizátorral szappant képeznek. Az általunk végzett enzimkatalitikus átészterezés során nincs különleges jelentősége, mert a savszám vizsgált értékei nem befolyásolták az enzim aktivitását.



Hidegszűrhetőségi határhőmérséklet

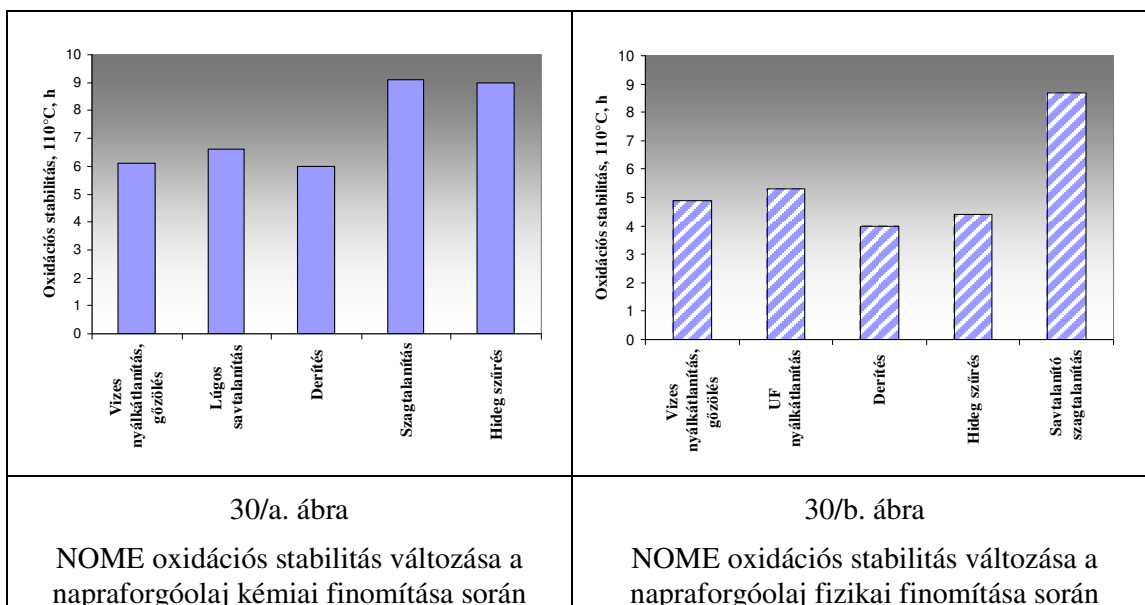
A nyers napraforgóolaj hidegszűrhetőségi határhőmérséklete $+16^{\circ}\text{C}$ volt. Ez az érték az átészterezés után jelentős mértékben csökkent, kb. $+5^{\circ}\text{C}$ -ra. Az átészterezés során a nyert termékelegy átlagos molekulatömege nagymértékben csökkent, ami érzékelhető a viszkozitás és a hidegszűrhetőségi határhőmérséklet kedvező irányú alakulásán. A finomítási műveletek során a nyert NOME hidegszűrhetőségi határhőmérséklete lépésről lépésre kis mértékben csökkent, de a hidegszűrés során a telített vegyületek kiszűrésével az érték jelentősen csökkent (29/a. és 29/b. ábra). A teljesen finomított napraforgóolajokból nyert zsírsav-metilészterek CFPP-je még így sem elégtette ki a szabványban előírt értéket, ami azonban kismértékű adalékolással (lásd később 2.3. fejezet) megoldható volt.



Oxidációs stabilitás

Tárolás szempontjából nagyon fontos jellemző, hogy meddig őrzi meg a minőségét a NOME. Oxidáció során az észterekből nem kívánatos, erősen korrózív vegyületek keletkeznek, amelyek mind a hajtóanyag ellátó rendszerben, mind pedig a motortérben jelentős károkat okozhatnak. A finomítások során az oxidációs stabilitást az oxidációs elővegyületek eltávolításával lehet növelni. Ez a műveleti lépés pedig a szagtalanítás. A 30/a. és 30/b. ábrán

jól látható, hogy a szagtalanítás hatására a napraforgóolaj-zsírsav-metilészterek oxidációs stabilitása kb. 50%-kal nő, így a tárolhatósága lényegesen hosszabb ideig biztosított.



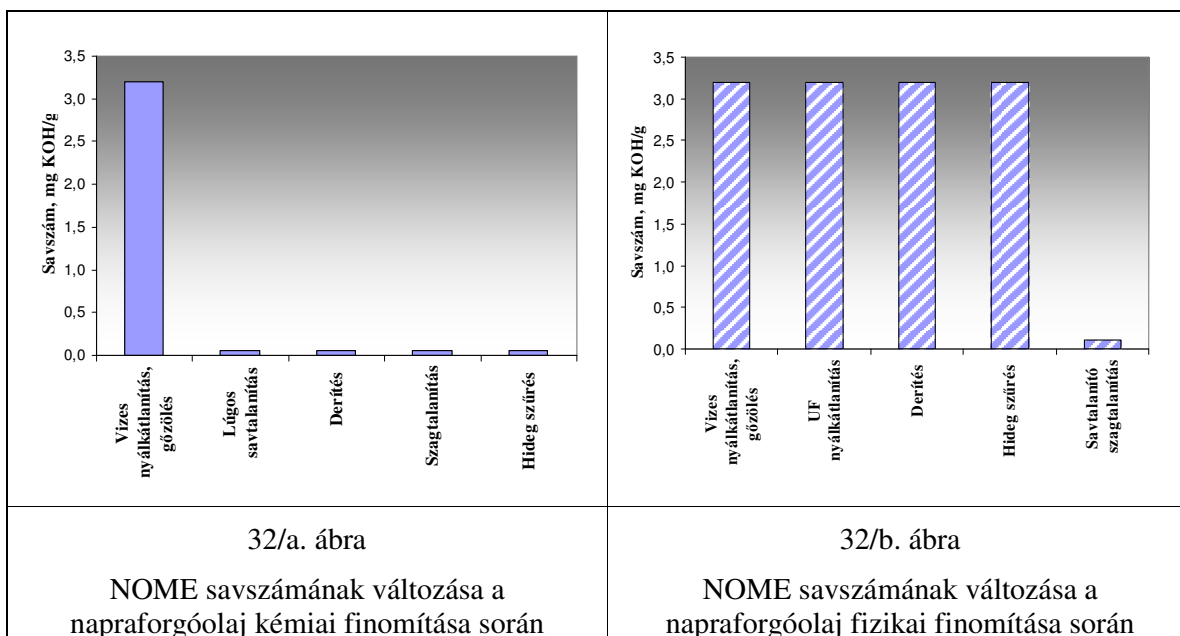
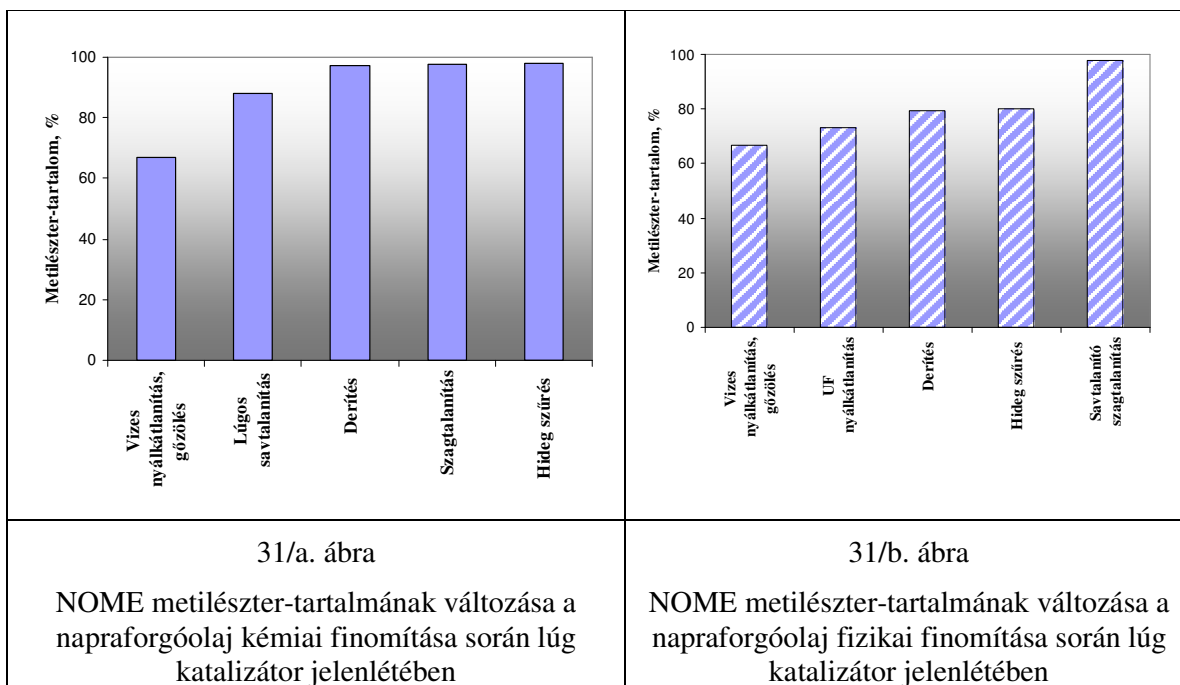
A kémiai és fizikai finomítás után nyert napraforgóolaj-zsírsav-metilészter minőségi és alkalmazástechnikai jellemzőit egymással és a szabványos értékekkel összehasonlítva a 14. táblázatban foglaltam össze. Mind a két finomítási eljárással nyert napraforgóolajból jó minőségű napraforgóolaj-zsírsav-metilésztert lehet előállítani enzimkatalízissel. Hasonló eredményeket nyertünk a repceolajjal végzett kísérletek során is (9. melléklet).

Összefoglalva a kísérletsorozat eredményeit, a nyers napraforgóolaj és repceolaj nem alkalmas közvetlen módon enzimkatalitikus átészterezésre, mert nagyon sok olyan szennyeződést tartalmaz, amely rontja a katalizátor aktivitását, így a nyert NOME nem felel meg a szabványnak.

Az átészterezéseket nátrium-metilát katalizátor jelenlétében is elvégeztük (60°C; 4:1 metanol:triglicerid molarány; 2% nátrium-metilát katalizátor, 180 perc reakcióidő). A lúgos katalízissel nyert zsírsav-metilészter elegyek metilészter-tartalmában, illetőleg sav-számában történt változásokat a 31/a., 31/b. valamint 32/a. és 32/b. ábrák szemléltetik.

14. táblázat
Napraforgóolaj-zsírsv-metilészterek minőségi jellemzői

Jellemző	Finomítás		MSZ EN 14214 szabvány
	Kémiai	Fizikai	
Észtartalom, %	97,8	97,6	>96,5
Sűrűség 15°C-on, kg/m ³	885	887	860-900
Kinematikai viszkozitás, 40°C, mm ² /sec	4,45	4,49	3,50-5,00
Lobbanáspont, (Cleveland szerint), °C	139	132	>120
Kéntartalom, mg/kg	3	5	<10
Kokszosodási maradék (10%-os lepárlási maradékból), %	0,17	0,21	<0,30
Víztartalom, mg/kg	410	370	<500
Rézlemez-korrózió (3 óra, 50°C), fokozat	1. osztály	1. osztály	1. osztály
Oxidációs stabilitás, 110°C, h	9,0	8,7	>6,0
Savszám, mg KOH/g	0,1	0,2	<0,50
Jódszám, g jód/100g	107	108	<120
Politelítetlen-metilészter (>=4 kettős kötés), %	0,8	0,8	<1
Metanoltartalom, %	0,05	0,06	<0,20
Monoglicerid-tartalom, %	0,25	0,2	<0,80
Diglicerid-tartalom, %	0,05	0,1	<0,20
Triglicerid-tartalom, %	<0,05	<0,05	<0,20
Szabad glicerín tartalom, %	<0,01	<0,01	<0,02
Összes glicerín tartalom, %	0,05	0,1	<0,25
Foszfortartalom, mg/kg	<1	<1	<10
Hidegszűrhetőségi határhőmérséklet (CFPP), °C	-6	-5	<-20



Az eredményekből jól látszik, hogy amíg az alapanyag napraforgóolaj savszáma, azaz szabadzsírsav-tartalma nagy, addig a termék zsírsav-metilészter tartalma nem megfelelő, mivel a katalizátorként használt lúg szappant képez.

A kémiai és a fizikai finomítási eljárás után nyert növényolajokból előállított NOME-ket (napraforgó és repceolajból nyert) összehasonlítva megállapítottam, hogy nincs jelentős különbség a minőségi és alkalmazástechnikai jellemzők között. Mindkét esetben sikerült a

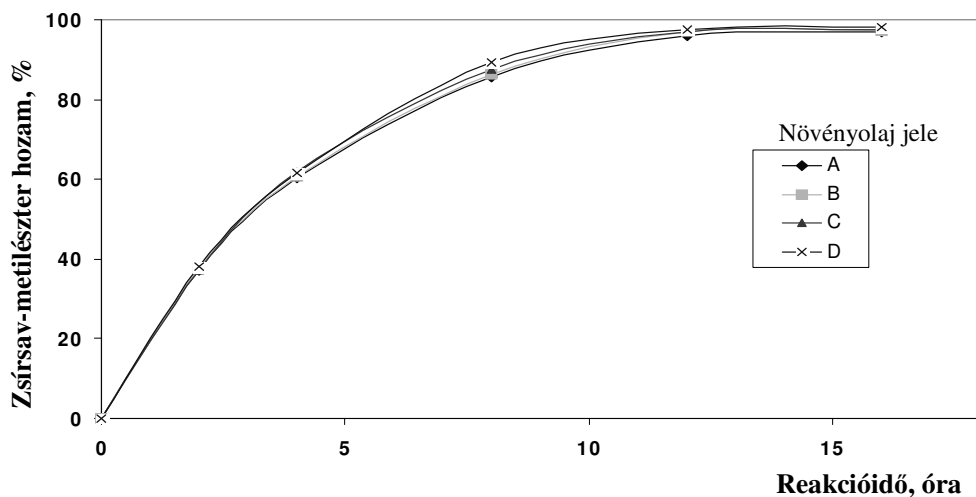
kiválasztott enzimkatalizátorral és műveleti paraméterkombinációk mellett szabványos napraforgóolaj- és repceolaj-zsír-sav-metilésztereket előállítani. Az eredményeket igazoltuk lúg (kálium-hidroxid) katalizátor jelenlétében is. Bár az eredmények alapján az enzimkatalizátor kevésbé érzékeny az alapanyag szennyeződéseire, mint lúg katalizátor esetében (savszám, szabadzsír-sav-tartalom), mindenképp szükséges egyik, vagy másik finomítási eljárás alkalmazása, mert csak így biztosítható a jó minőségű és minőségét viszonylag hosszú ideig megőrző NOME előállítása.

2.1.7. Új összetételű, nemesített növényolajok hatása az enzimkatalitikus átészterezésre, valamint a termék NOME minőségére

E kísérletsorozatokban szisztematikusan tanulmányoztuk a Magyarországon kérésünkre célirányosan kiválasztott és termesztett napraforgó- és repcefajtákból előállított növényolajok enzimkatalizátorral történő átészterezését, és vizsgáltuk a termékek motorhajtóanyagként való felhasználhatóságát. Ezen kívül vizsgáltuk, hogy a termékek eltérő zsír-savösszetétele milyen hatással van az azonos átészterezési körülmények között nyert növényolaj-zsír-sav-metilészter elegyek minőségi és alkalmazástechnikai jellemzőire [72,73,74,75,76,77,79].

Az enzimkatalitikus átészterezésekhez 'B', 'C' jelű napraforgóolajokat, valamint a 'D' és a 'E' jelű repceolajokat használtunk. Az enzimkatalitikus átészterezést 50°C-on; 4:1 metanol:triglicerid mólarány; 12% enzimkatalizátor jelenlétében 8 részletben történő metanol adagolással 16 órán keresztül végeztük.

A két-két repce- és napraforgóolaj átészterezése során 16 óra reakcióidő eltelte után mindegyik esetben 96,5%-nál magasabb metilészter-tartalmat nyertünk. A metilészter-tartalom változását a reakcióidő függvényében a 33. ábra szemlélteti. Az átészterezés során az adott reakcióidőhöz tartozó metilészter-tartalom közel azonos volt, az eltérés csak 1-2 abszolút % volt.



33. ábra

Zsír-sav-metilészter tartalom változása az enzím-katalitikus átészterezési reakció során

A kísérletek során végeztünk reprodukálhatósági vizsgálatokat is, amelyek során az azonos alapanyagokból nyert termékek zsír-sav-metilészter-tartalma legfeljebb $\pm 0,5\%$ -ban tért el (15. táblázat). Ez a különbség kb. azonos volt a zsír-sav-metilészter tartalom vizsgálati módszer (MSZ EN 14103) megengedett hibájával. Tehát az alapanyagok eltérő zsír-savösszetétele csak nagyon kis mértékben befolyásolta az enzím-katalitikus átészterezés hatékonyságát.

15. táblázat

Reprodukálhatósági kísérletek során nyert termékek észtertartalma

Kísérlet száma	Észtertartalom, %			
	B BD	C BD	D BD	E BD
1.	97,6	99,5	98,6	97,8
2.	97,4	99,7	98,9	97,9
3.	97,8	99,1	98,7	98,0
4.	97,1	99,4	98,6	97,4
5.	97,5	99,6	98,4	97,7

A 4 különböző alapanyagból enzím-katalitikus átészterezés során nyert növényolaj-zsír-sav-metilészterek analitikai és alkalmazástechnikai jellemzőit a 16. táblázat tartalmazza. Ennek adatai alapján látható, hogy mindegyik esetben a jelenleg érvényes szabványnak megfelelő növényolaj-zsír-sav-metilészter elegyet állítottunk elő, kivéve a hidegszűrhetőségi

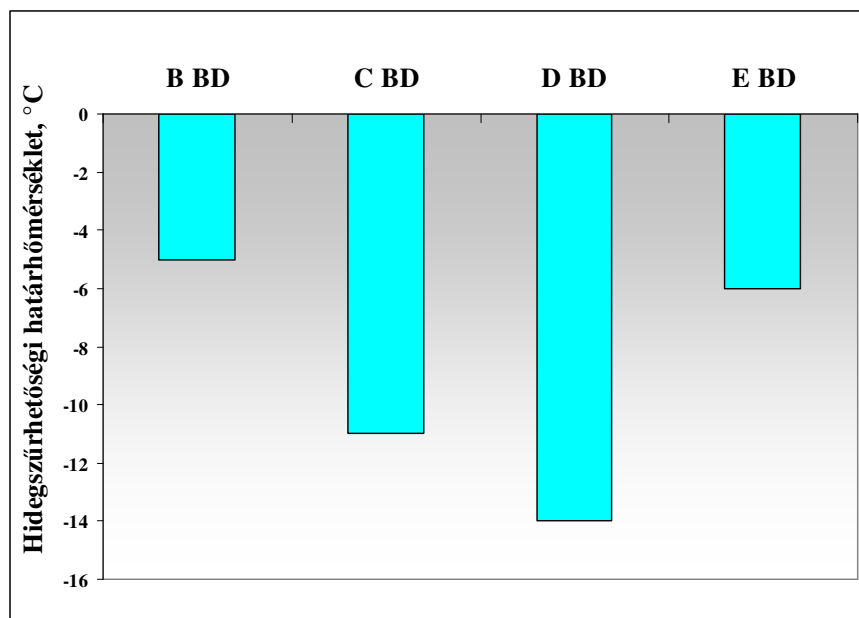
határhőmérsékletet. A „C BD” és „D BD” jelű NOME esetében kis mennyiségű (150 és 100 ppm), kereskedelmi forgalomból származó adalék hozzáadásával sikerült az előírt értéket elérni, míg a másik két termékénél ennél nagyobb mennyiségű (550, illetőleg 600 ppm) adalékra volt szükség a szabványos érték eléréséhez.

16. táblázat

Napraforgó- és repceolaj-zsír-sav-metilészterek fontosabb minőségi jellemzői

Jellemzők	NOME jele*				Szabvány
	B BD	C BD	D BD	E BD	
Észtartalom, %	96,9	99,5	98,6	97,2	>96,5
Sűrűség, 15°C, g/cm ³	0,8855	0,886	0,888	0,887	0,860-0,900
Viszkozitás, 40°C, mm ² /sec	4,30	4,20	4,32	4,40	3,5-5,0
Zárttéri lobbanáspont, °C	120	122	132	122	>101
Hidegszűrhetőségi határhőmérséklet, °C	-5	-11	-14	-6	-20
Kéntartalom, mg/kg	5	5	7	6	<10
Kokszosodási maradék (10%-os lepárlási maradékból), %	0,15	0,12	0,20	0,19	<0,3
Víz-tartalom, mg/kg	257	280	274	285	<500
Rézlemez korrózió (3 óra, 50°C), fokozat	1 osztály	1 osztály	1 osztály	1 osztály	1 osztály
Oxidációs stabilitás, 110°C, óra	12,8	14,1	12,0	9,2	>6,0
Savszám, mg KOH/g	0,10	0,08	0,15	0,25	<0,5
Metanoltartalom, %	0,1	0,1	0,1	0,1	<0,2
Monoglicerid-tartalom, %	0,28	0,20	0,32	0,41	<0,8
Diglicerid-tartalom, %	0,11	0,10	0,13	0,14	<0,2
Triglicerid-tartalom, %	0,12	<0,05	0,11	0,1	<0,2
Szabad glicerín-tartalom, %	0,01	<0,005	0,015	0,015	<0,02
Összes glicerín-tartalom, %	0,11	0,14	0,13	0,12	<0,25
Jódszám, g Jód/100g	113	95	103	102	<120
Foszfortartalom, mg/kg	<1	<1	<1	<1	<10
Káliumtartalom, mg/kg	<1	<1	<1	<1	<5

* „B BD”: „B” jelű növényolajból előállított NOME



34. ábra

A NOME minták hidegszűrhetőségi határhőmérséklete

A különböző növényfajták olajaiból előállított metilészter-származékok hidegszűrhetőségi határhőmérsékletét összehasonlítva (34. ábra) megállapítottam, hogy a „C BD” és „D BD” jelű NOME jelentősen eltért az „B BD” és „E BD” jelűétől. Ennek oka az eltérő zsírsavösszetételük volt. A „C BD” és „D BD” jelű NOME nagy olajsavtartalmú (kb. 90 és 75 %) növényolajból készült (13. táblázat), míg a másik kettő kisebb mennyiségű olajsavat tartalmazó olajból. Bár a „B BD” jelű NOME-t kb. 60% linolsav-tartalmú olajból állítottuk elő, a hidegszűrhetőségi határhőmérséklete mégis csak -5°C volt. Az egyedi zsírsav-metilészterek fagyáspontja alapján (17. táblázat) [28] egyértelműen megállapítottam, hogy azok molekuláiban minél több a kettőskötések száma, azaz minél jobban telítetlenek, annál kisebb a fagyáspontjuk. A telített zsírsav-metilészter molekulák esetén a szénatomszámmal jelentős mértékben nő a fagyáspont. Pl. a telített sztearinsav-metilészter fagyáspontja és az azonos számú szénatomot, de egyetlen kettőskötést tartalmazó olajsav-metilészter fagyáspontja között a különbség közel 60°C, ami nagyon nagy. Hidegszűrhetőségi határhőmérséklet szempontjából a „D BD” jelű zsírsav-metilészter elég a legjobb. Ennek oka a legnagyobb telítetlen metilészter-tartalma (C18:1; C18:2; C18:3) és a legkisebb telített (C18:0) metilészter-tartalma. A „D BD” és „E BD” minták zsírsav-metilészter összetételét összehasonlítva megállapítottam, hogy a „E BD” jelű NOME csak kis mértékben (néhány

17. táblázat

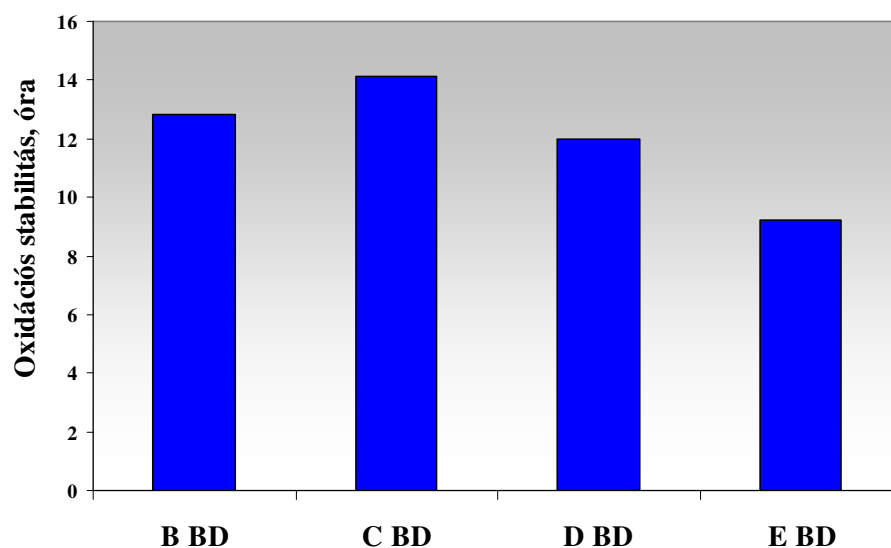
Néhány, tiszta zsírsav-metilészter olvadáspontja

Név	Jel*	Olvadáspont, °C
Laurinsav-metilészter	C12:0	+ 5,2
Mirisztinsav-metilészter	C14:0	+19
Palmitinsav-metilészter	C16:0	+30
Sztearinsav-metilészter	C18:0	+39,1
Olajsav-metilészter	C18:1	-19,9
Linolsav-metilészter	C18:2	-35
Linolénsav-metilészter	C18:3	-46
Erukasav-metilészter	C22:1	-1,2

* Az első szám a szénatomszámot, míg a második a molekulában lévő kettőskötések számát jelenti

tized százalékban) tartalmaz több telített zsírsav-metilésztert, de ez már jelentős (8°C) különbséget okozott a hidegszűrhetőségi határhőmérséklet értékében. Tehát a NOME hidegszűrhetőségi határhőmérséklete annál kisebb, minél nagyobb mennyiségben tartalmaznak telítetlen, főleg többszörösen telítetlen zsírsav-metilésztereket.

Az oxidációs stabilitás a növényolaj-zsírsav-metilészterek további fontos alkalmazástechnikai jellemzője. Ezzel az értékkel lehet kifejezni, hogy a növényolaj-zsírsav-metilészter milyen időtartamon át őrzi meg minőségét. Az enzimkatalitikus áteszterezés során nyert termékek oxidációs stabilitási értékei a 35. ábrán mutatjuk be. Ennek alapján egyértelmű, hogy a „C BD” jelű termék oxidációs stabilitása a legjobb. Összehasonlítás végett a 18. táblázatban [37] a 18 szénatomszámú telített és telítetlen zsírsav-metilészterek indukciós periódusát és relatív oxidációs sebességét tüntettem fel. A táblázat adatai alapján megállapítható, hogy a növényolaj-zsírsav-metilészterek relatív oxidációs sebessége a telítetlen kötések számával egyre erősebben nő. A linolénsav-metilészter relatív oxidációs sebessége kb. 2500-szor nagyobb, mint a telített sztearinsav-metilészteré. Ezek figyelembe vételével a nyert termékek oxidációs stabilitását és a zsírsavösszetételüket összehasonlítva megállapítottam, hogy a többszörösen telítetlen zsírsav-metilészter tartalom már kismértékű növekedése is jelentősen rontja a NOME oxidációs stabilitását.



35. ábra

A NOME minták oxidációs stabilitása

18. táblázat

Néhány zsírsav-metilészter indukciós periódusa és relatív oxidációs sebessége
(25°C)

Zsírsav-metilészter		Indukciós periódus, óra	Relatív oxidációs sebesség
megnevezése	jelölése		
Sztearinsav- metilészter	C18:0	-	1
Olajsav- metilészter	C18:1	82	100
Linolsav- metilészter	C18:2	19	1200
Linolénsav- metilészter	C18:3	1,34	2500

Ahhoz, hogy a két fontos alkalmazástechnikai jellemző értéke jó legyen, az előzőek alapján egy elfogadható kompromisszumot kell találni az oxidációs stabilitás, a hidegszűrhetőségi határhőmérséklet és ennek megfelelően a növényolajok telítetlen

zsírsavtartalma, valamint azok szénatomszáma között. Erre a legjobb megoldás a minél nagyobb olajsavtartalmú alapanyagok alkalmazása. Az olajsav-metilészter egy jó kompromisszum, mert hidegszűrhetőségi határhőmérséklete kellően kicsi, de az oxidációs stabilitása is megfelelő. Az ideális NOME a csak olajsavat tartalmazó növényolajból előállított termék lenne.

Az elvégzett kísérletek eredményei alapján sikerült laboratóriumi körülmények között enzimkatalitikus átészterezés optimális műveleti paraméterei mellett mind a négy növényolaj fajtából a jelenleg érvényes szabványnak szintén megfelelő növényolaj-zsírsav-metilésztert nyerni. Tehát a jelentősen eltérő zsírsavösszetétel nem befolyásolta az enzimkatalitikus átészterezés hatékonyságát.

A nyert termékek minőségi jellemzői mind kielégítették a jelenleg érvényes szabvány előírásait (kivéve a hidegszűrhetőségi határhőmérséklet értékeit, amelyet kis mértékű adalékolással, <200 mg/kg be lehetett állítani), és több minőségi paraméter esetében jobb tulajdonságúak, mint a más katalitikus eljárással előállított termékek.

A nagy (közel 92%) olajsavtartalmú napraforgóolaj alapanyagból nyert napraforgóolaj-zsírsav-metilészter („C BD”) minőségi és alkalmazástechnikai jellemzői voltak a legjobbak: kifejezetten kedvező CFPP érték (-11°C), jó oxidációs stabilitás (14 óra) és viszonylag kis jódszám (95 g jód/100g).

2.1.8. Az enzimkatalitikus és hagyományos átészterezési eljárások összehasonlítása

A kísérleti rész ezen alfejezetében összehasonlítom az új, általunk kifejlesztett enzimkatalitikus átészterezési eljárás eredményeit a hagyományos lúgos és savas katalízissal végzett kísérletekével. Ezen kísérletsorozat során mindhárom átészterezési módszerrel szabványos minőségű növényolaj-zsírsav-metilészter elegyeket kívántunk előállítani, így az összehasonlítás szempontjai az átészterezés műveleti paraméterei, az előállítás során keletkezett, illetőleg felhasznált veszélyes és mérgező anyagok mennyisége voltak. Ezen kísérletek során felvilágosítást kívántunk nyerni a különböző katalizátorok esetében végbemenő reakciók sebességéről, illetőleg relatív arányairól [26,27,172,173].

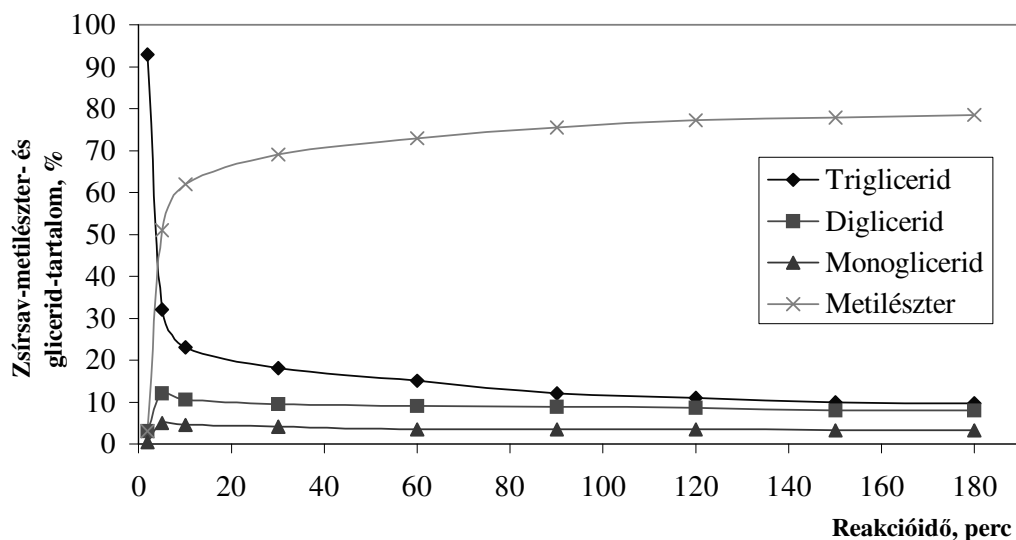
Az összehasonlítást azért nem a különböző szerzők által publikált eredményekkel hasonlítottuk össze, mert számos eltérést nem lehet egyértelműen figyelembe venni. (Pl.: alapanyag előkészítés, minőségi adatai, átészterezés katalizátora, körülményei, szétválasztás, befejező finomítás, stb.)

Az átészterezési eljárások összehasonlítására végzett kísérleteket az 'A' jelű napraforgó és 'E' jelű repceolaj alapanyaggal végeztük, kálium-hidroxid, nátrium-metilát, koncentrált kénsav, illetőleg *Candida antarctica* (lipáz enzim) katalizátorok jelenlétében. A dolgozat terjedelmére való tekintettel a repceolajjal, azonos körülmények között végzett kísérletek eredményeit a 10. mellékletben ismertetem.

A kálium-hidroxiddal végzett kísérletsorozatok eredményei közül csak a két szélsőértékhez közeli kísérletsor során nyert eredményeket mutatom be az összehasonlítás végett. A 36. és 37. ábrán napraforgóolajnak metanollal különböző ideig történő lúgos átészterezéssel nyert termékek metilészter-, illetőleg a mono-, di-, és triglicerid tartalmának megoszlását tüntettem fel. A $25\pm 1^\circ\text{C}$ -on (3:1 metanol:triglicerid molarány, 0,75% KOH), illetőleg a $60\pm 1^\circ\text{C}$ -on (4,5:1 metanol:triglicerid molarány, 1,0% KOH) végzett kísérletek eredményei jól szemléltetik azt, hogy a hőmérséklet, a metanol:triglicerid molarány és a katalizátor mennyiségének megfelelő mértékű növelése jelentősen gyorsította a metilészterre történő átalakulást. Mind a két hőmérsékleten az első 10 percben már 60%-nál nagyobb metilészter képződést tapasztaltam, ami nagyon gyors kezdeti reakciókra utal. A 3; 5; 7; perces reakció után nyert termékelegyek összetételét vizsgálva, megállapítottam, hogy nagyobb hőmérsékleten már nagyon rövid reakcióidő alatt is kb. 70-85% közötti a metilészter-tartalom érhető el. Hasonló eredményeket nyertünk a repceolajból kiindulva és megállapítottam, hogy a reakció lefutása gyakorlatilag azonos volt, valamint a zsírsav-metilészter tartalmak közötti különbség 25°C -on legfeljebb 1,4 abszolút %, míg 60°C -on legfeljebb 0,6 abszolút % volt. [26,27]

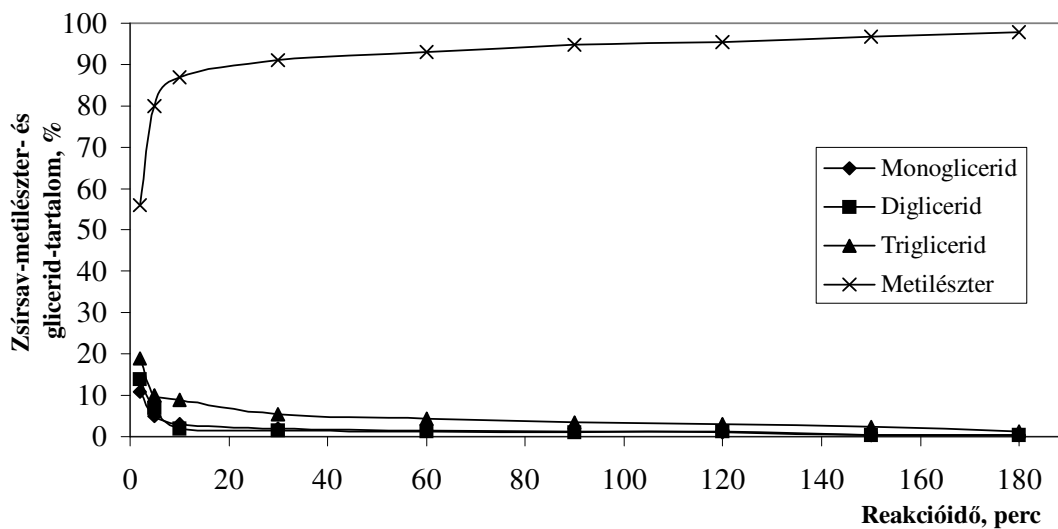
Nátrium-metilát katalizátorral is végeztünk átészterezési kísérleteket. Ezen kísérletsorozat eredményei közül összehasonlításként a $25\pm 1^\circ\text{C}$ -on (3:1 metanol:triglicerid molarány, 0,75% KOH), illetőleg a $60\pm 1^\circ\text{C}$ -on (4,5:1 metanol:triglicerid molarány, 1,0% KOH) végzett kísérleteket mutatjuk be a 38. és 39. ábrákon. A görbék alakulásából megállapítottam, hogy az átészterezési reakciók közel azonos módon játszódtak le mind kálium-hidroxid, mind pedig nátrium-metilát katalizátor jelenlétében. A nátrium-metilát által katalizált átészterezési reakciók sebességéről megállapítottam, hogy 25°C -on sokkal nagyobb, mint kálium-hidroxid esetében. 25°C -on a metilészter-tartalom 10-12%-kal nagyobb volt, mint kálium-hidroxid katalizátor jelenlétében. Ez azzal magyarázható, hogy a nátrium-metilát jobban oldódik a reaktánsként használt metanolban, mint a kálium-hidroxid. A nátrium-metilát katalizátor, ha olyan helyzetbe kerül a triglicerid molekulánál, hogy a zsírsavat le tudja választani a jó oldódás miatt nagyon közel levő metilalkohollal a zsírsav szinte pillanatszerűen metilésztert

képez. Ezen kívül a nátrium-metilát szappanképző aktivitása kisebb, mint a kálium-hidroxidé, így az tovább fejtí ki katalitikus hatását, magasabb metilészter hozamot biztosítva.



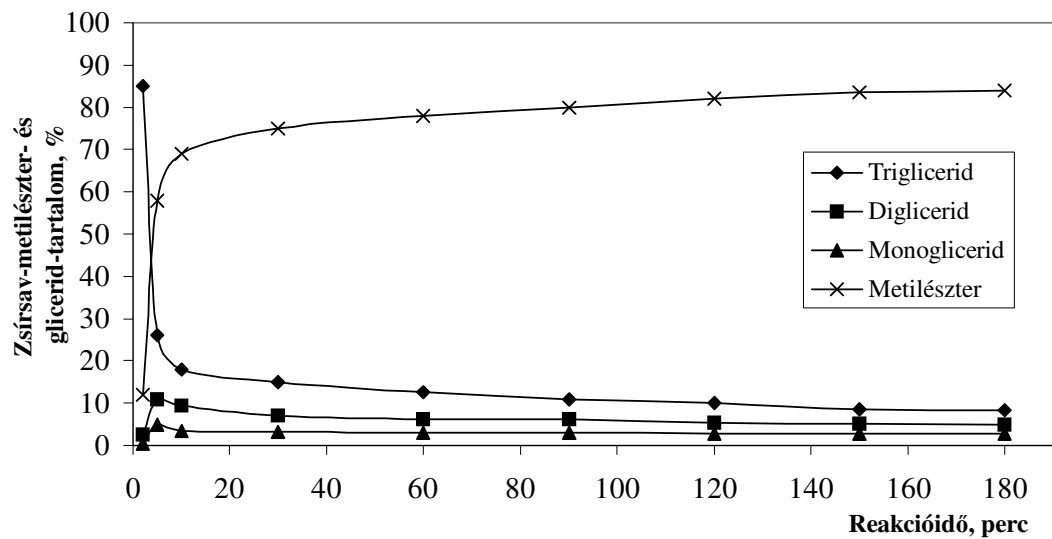
36. ábra

Napraforgóolaj metanollal történő átészterezésének reakció lefutása
(25±1°C-on 3:1 metanol:triglicerid mólarány, 0,75% kálium-hidroxid katalizátor)



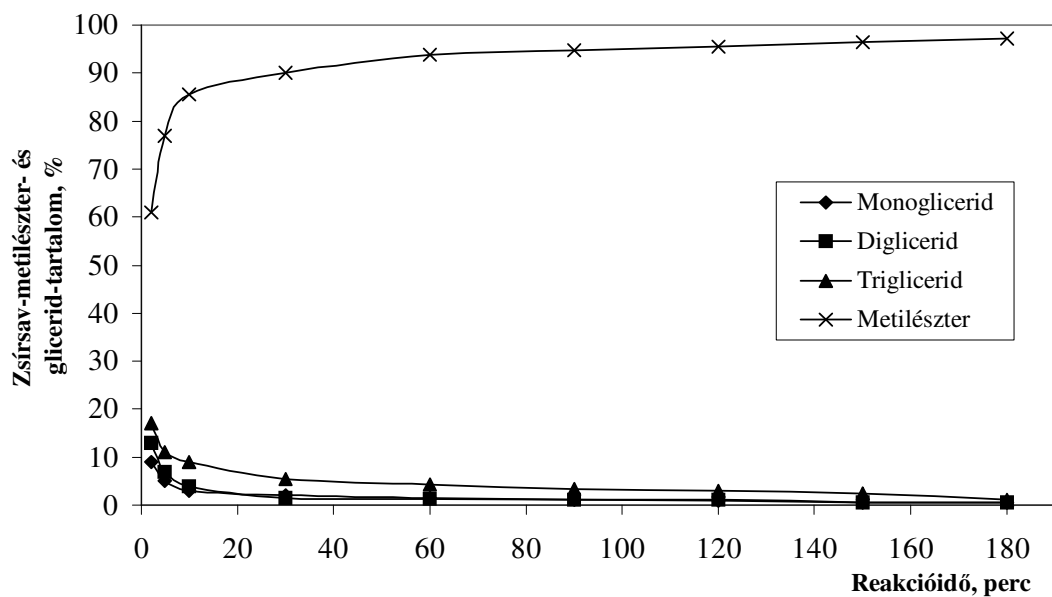
37. ábra

Napraforgóolaj metanollal történő átészterezésének reakció lefutása
(60±1°C-on 4,5:1 metanol:triglicerid mólarány, 1,0% kálium-hidroxid katalizátor)



38. ábra

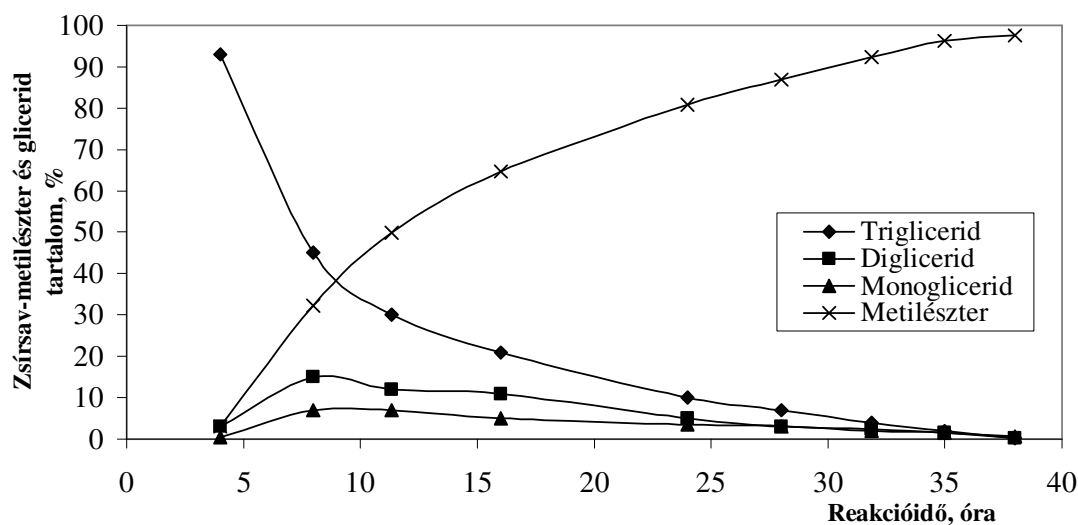
Napraforgóolaj metanollal történő átészterezésének reakció lefutása
(25±1°C-on 3:1 metanol:triglicerid mólarány, 0,75% nárium-metilát katalizátor)



39. ábra

Napraforgóolaj metanollal történő átészterezésének reakció lefutása
(60±1°C-on 4,5:1 metanol:triglicerid mólarány, 1,0% nárium-metilát katalizátor)

A sav-katalizált átészterezési kísérletet 60°C-on, 15:1 metanol:triglicerid molarány és 5% koncentrált kénsav jelenlétében végeztük. Ezen kísérleteket csak az összehasonlíthatóság végett folytattuk le ilyen magas hőmérsékleten, kiemelkedően nagy metanol: triglicerid molarány esetében. A nyert eredményeket a 40. ábrán mutatom be. Az átészterezés során a metanolt folyamatosan adagoltuk a reakcióelegyhez. Az eredmények alapján megállapítottam, hogy megfelelően nagy zsírsav-metilészter koncentrációt (>96,5%) csak hosszú reakcióidő elteltével (kb. 35-37 óra) nyertünk viszonylag szigorú átészterezési körülmények között. A sav katalizált átészterezést éppen az előzőekben felsorolt hátrányos tulajdonságai miatt csak nagy szabadzsírsav-tartalmú alapanyagok esetén célszerű alkalmazni, amikor a lúgos katalízist nem lehet használni a szappanképződés miatt. (A szabad zsírsavak a lúg katalizátorral szappant képeznek és katalizátorként nem tudnak tovább részt venni az átészterezési reakciókban.)

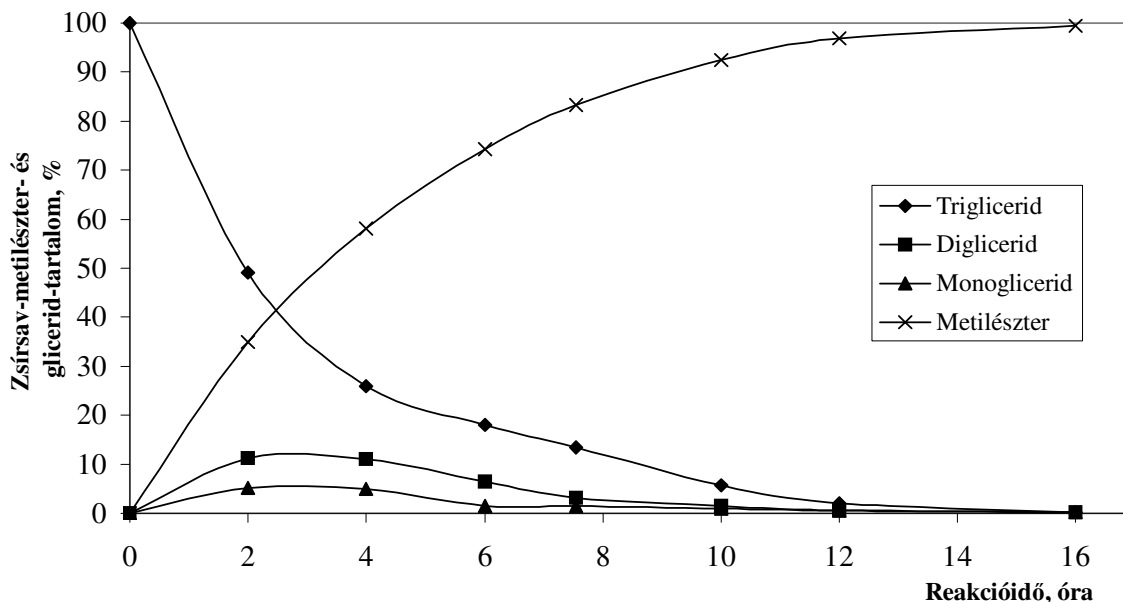


40. ábra

Napraforgóolaj metanollal történő átészterezésének reakció lefutása

(katalizátor: 5,0% koncentrált kénsav; 60±1°C-on 15:1 metanol:triglicerid molarány)

Az enzim katalizátor jelenlétében végzett kísérletek eredményeit a 41. ábrán mutatom be. A művelet paramétereit az előzőekben (lásd 2.1.5. alfejezet) ismertetettek alapján választottuk meg. (50°C, 1:4 növényolaj:metanol molarány, 12% enzimmkatalizátor mennyiség és 8 részletben történő metanol adagolás.) Ezen paraméterkombináció mellett 99,5%-nál magasabb napraforgóolaj-zsírsav-metilészter hozamot nyertünk.



41. ábra

Napraforgóolaj metanollal történő átészterezésének reakció lefutása
(50°C, 1:4 növényolaj:metanol mólarány, 12% enzimkatalizátor,
metanol adagolás 8 részletben)

A különböző katalizátorokkal előállított legnagyobb napraforgóolaj-, illetőleg repceolaj-zsír-sav-metilészter-tartalmú termékeket az érvényes szabványban előírt módszerekkel is minősítettük; az eredményeket a 19. táblázatban (és a 10. mellékletben) foglaltam össze.

A minőségi és alkalmazástechnikai jellemzők vizsgálati eredményei alapján megállapítottam, hogy mind lúgos, mind savas, mind pedig enzim katalizátor alkalmazása esetében sikerült a jelenleg érvényes szabványnak megfelelő napraforgóolaj-, illetőleg repceolaj-zsír-sav-metilészter elegyeket előállítani. Minden esetben kivéve a hidegszűrhetőségi határhőmérséklet értékeit, amelyet kis mértékű folyásjavító adalék alkalmazásával a kívánt értékre lehetett beállítani.

Az előzőekben bemutatott eredményeket összefoglalva az enzimkatalitikus úton előállított mindkét (repce- és napraforgóolaj-zsír-sav-metilészter) termékelegy zsír-sav-metilészter hozama volt a legnagyobb (>99,0%), de ezt az értéket nagyobb reakcióidő alatt értük el (kb. 16 óra). Megállapítottam továbbá, hogy lúgos katalízis esetében megfelelően választott műveleti paraméterek (60±1°C-on, 4,5:1 metanol:triglicerid mólarány, 1,0% kálium-hidroxid, illetőleg nátrium-metilát katalizátor) esetében pár perc reakcióidő után

19. táblázat

Különböző katalizátorokon előállított napraforgóolaj-zsírsav-metilészterek fontosabb minőségi és alkalmazástechnikai jellemzői

Jellemzők	Katalizátor			Szabvány MSZ EN 14214
	lúg (Na- metilát)	sav	enzim	
Észtartalom, %	97,8	96,7	99,5	>96,5
Sűrűség, 20°C, g/cm ³	0,886	0,888	0,887	0,860-0,900
Viszkozitás, 40°C, mm ² /sec	4,30	4,32	4,40	3,5-5,0
Zárttéri lobbanáspont, °C (Cleveland szerint)	120	120	122	>101
Hidegszűrhetőségi határhőmérséklet, °C	-1	-2	-3	-20
Kéntartalom, mg/kg	5	7	5	<10
Kokszosodási maradék (10%-os lepárlási maradékból), %	0,23	0,20	0,21	<0,3
Vízartalom, mg/kg	250	270	300	<500
Rézlemez korrózió (3 óra, 50°C), fokozat	1 osztály	1 osztály	1 osztály	1 osztály
Savszám, mg KOH/g	0,06	0,15	0,08	<0,5
Metanoltartalom, %	0,1	0,15	0,1	<0,2
Monoglicerid-tartalom, %	0,58	0,7	0,2	<0,8
Diglicerid-tartalom, %	0,12	0,15	0,1	<0,2
Triglicerid-tartalom, %	0,17	0,15	<0,05	<0,2
Szabad glicerín-tartalom, %	0,01	0,015	<0,005	<0,02
Összes glicerín-tartalom, %	0,11	0,19	0,1	<0,25
Jódszám, g jód/100g	108	109	108	<120
Foszfortartalom, mg/kg	1,2	<1	<1	<10
Káliumtartalom, mg/kg	<1	<1	<1	<5

kálium-hidroxid katalizátor jelenlétében mind napraforgó, mind repceolajból kiindulva a zsírsav-metilészter tartalom már 80% feletti volt. 3 óra reakcióidő elteltével közel 98%-os zsírsav-metilészter tartalmat nyertünk. Nátrium-metilát katalizátor használata esetén a metilészter képződés sebessége jelentősen nagyobb volt, mint KOH alkalmazása során, már 15 perc elteltével a zsírsav-metilészter-tartalom 86% feletti volt. 2 óra reakcióidő után már 96,5% feletti volt a NOME-tartalom, míg sav katalizátor alkalmazása során hasonló konverziót csak lényegesen nagyobb reakcióidő (kb. 35-37 óra) után és sokkal költségesebb átészterezési feltételek (nagyobb metanol:triglicerid mólarány és katalizátor mennyiség) mellett nyertünk. Ezen okok miatt a savas átészterezést csak speciális esetekben célszerű alkalmazni. Például, ha az alapanyag szabad-zsírsavtartalma nagy ($>0,5-1,0\%$). Meg kell jegyezni, hogy a lúgos és savas katalízis során használt katalizátorok továbbá a mellékreakciók termékei, valamint az elválasztáskor alkalmazott vegyszerek veszélyes és mérgező anyagok, amelyek nem kívánatosak a bio motorhajtóanyagokban. Ezeket a termékelegtől el kell választani, és kezelni kell, illetőleg gondoskodni kell ártalmatlanításukról, ami nagyon költséges. Ezzel ellentétben az enzimek biológiailag lebonthatóak, így környezetvédelmi és humánbiológiai szempontból az enzimkatalitikus eljárás lenne a legjobb. Gazdaságossági szempontból viszont a lúgos katalízis az előnyösebb, mert a reakcióidő megfelelően kicsi, valamint az enzimkatalizátor jelenleg még sokkal drágább, bár az enzim az eljárás után visszanyerhető és a következő átészterezésnél újra felhasználható.

Javaslat: méretnövelési kísérletek végzése!

2.2. A NOME HIDEGSZŰRHETŐSÉGI HATÁRHŐMÉRSÉKLETE ÉS ZSÍRSAVÖSSZETÉTELE KÖZÖTTI ÖSSZEFÜGGÉSEK MEGHATÁROZÁSA

Az előző fejezetekben csak a Magyarországon termesztett hagyományos és a nemesítéseknek köszönhetően új zsírsav-összetételű repce és napraforgóolajokból előállított növényolaj-zsírsav-metilészterek különböző előállításáról, valamint a nyert termékek minőségi, alkalmazástechnikai jellemzők vizsgálatával próbáltuk megkeresni a legmegfelelőbb bio eredetű gázolaj-keverőkomponenst. Ebben a fejezetben nemcsak a hazánkban hagyományosan termesztendő növényekből származó olajokat, illetőleg az ezekből

előállított zsírsav-metilésztereket vizsgáltunk, hanem más eredetűeket is. Így lehetőség nyílt arra, hogy összefüggést próbáljunk meghatározni NOME zsírsavösszetétele és az egyes (olykor nagyon fontos) alkalmazástechnikai tulajdonságai között [176].

A kísérletek során használt berendezés, megegyezett a 2.1.2. fejezetben ismertetett lúgos átészterezési kísérletekhez használt készülékkel.

Analitikai tisztaságú metanolt és 30%-os nátrium-metilát oldatot (a gyors reakciók érdekében) használtunk a lúgos átészterezésekhez. A felhasznált, különböző származási helyekről, és így eltérő minőségű növényolajok zsírsavösszetételét a 21. táblázatban foglaltam össze. A különböző növényolajok között a napraforgón és repcén kívül szója, pálma és más „ egzotikus ” növényolaj volt.

A növényolajokat vákuumban, 65-70°C hőmérsékleten szárítottuk, majd visszahűtöttük szobahőmérsékletre. A metanol-nátrium-metilát elegyet sztöchiometrikusnál nagyobb mennyiségben adtuk a szárított növényolajhoz. A reakcióidő elteltével a reakcióelegyet szétválasztottuk, és a nehezebb glicerines fázist eltávolítottuk. A könnyű metilészter-tartalmú fázist savas desztilláltvízes oldattal mostuk semlegességéig. A nyert tiszta terméket vákuumban szárítottuk.

Az átészterezés során nyert növényolaj-zsírsav-metilészterek fontosabb minőségi jellemzőit a 2.1.3. fejezetben ismertetett vizsgálati módszerekkel határoztuk meg és azok eredményeit a 23. táblázatban foglaltam össze.

A 8 NOME minta közül 3 nem érte el a szabványban előírt 96,5%-os minimális metilészter-tartalmat. A sűrűség értékeket összehasonlítva megállapítottam, hogy az 'E' jelű NOME sűrűsége nagyobb a szabványban megengedett értéknél. Ezt valószínűleg a nagyon magas telített zsírsavtartalma okozza, ami a minta nagy hidegsűrűségi határhőmérsékletének egyik oka. Az 'F' minta kinematikai viszkozitása (5,63 mm²/s) sem felel meg a szabványban előírt értéknek, annak ellenére, hogy relatív magas az egyszeresen telítetlen zsírsav-metilészter tartalma. A többi NOME minta sűrűség és kinematikai viszkozitás értékeit összehasonlítva megállapítottam, hogy a jelentősen eltérő összetételű termékelegyek sűrűsége és kinematikai viszkozitása között nincs jelentős eltérés.

20. táblázat

Különböző növényolajok zsírsavösszetétele

Zsírsavösszetétel, %	A	B	C	D	E	F	G	H
C12:0	-	-	-	0,2	0,3	0,4	-	0,1
C14:0	-	-	-	1,1	1,3	0,3	0,7	0,4
C16:0	6,3	11,6	4,4	45,4	63,7	9,5	22,4	15,4
C16:1	0,1	0,1	0,2	0,3	0,1	0,3	0,5	0,3
C18:0	3,6	3,9	1,8	4,5	5,2	4,6	2,8	4,0
C18:1	28,5	23,5	61,9	37,8	23,5	71,6	15,7	41,9
C18:2	60,3	53,6	18,3	9,9	5,3	10,7	56,0	35,2
C18:3	0,1	6,3	9,9	0,2	0,1	0,7	0,5	0,8
C20:0	0,2	0,4	0,6	0,4	0,3	0,6	0,3	0,6
C20:1	0,2	0,2	1,7	0,1	0,1	1,0	0,1	0,4
C22:0	0,7	0,4	0,3	0,1	0,1	0,3	0,1	0,9
C22:1	-	-	0,9	-	-	-	0,9	-
SFA	10,8	16,3	7,1	51,7	70,9	15,7	26,3	21,4
MUFA	28,8	23,8	64,7	38,2	23,7	72,9	17,2	42,6
PUFA	60,4	59,9	28,2	10,1	5,4	11,4	56,5	36,0
MUFA/SFA	2,67	1,46	9,11	0,74	0,33	4,64	0,65	1,99
PUFA/SFA	5,59	3,67	3,97	0,20	0,08	0,73	2,15	1,68
TUFA/SFA	8,26	5,13	13,08	0,93	0,41	5,37	2,80	3,67
MUFA-SFA	18,0	7,5	57,6	-13,5	-47,2	57,2	-9,1	21,2
PUFA-SFA	49,6	43,6	21,1	-41,6	-65,5	-4,3	30,2	14,6
TUFA-SFA	78,4	67,4	85,8	-3,4	-41,8	68,6	47,4	57,2

SFA: Telített zsírsavak mennyisége (Saturated Fatty Acids)

MUFA: Egyszeresen telítetlen zsírsavak mennyisége (Mono-unsaturated Fatty Acids)

PUFA: Többszörösen telítetlen zsírsavak mennyisége (Poly-unsaturated Fatty Acids)

TUFA: Összes telítetlen zsírsav mennyisége (Total Unsaturated Fatty Acids)

21. táblázat
NOME termékek főbb minőségi jellemzői

Jellemző	MSZ EN 14214	A	B	C	D	E	F	G	H
Metilészter-tartalom, %	>96,5	96,8	96,3	96,7	97,6	96,8	89,6	98,4	91,5
Sűrűség, 15°C, g/cm ³	0,860-0,900	0,885	0,885	0,883	0,875	0,902	0,885	0,884	0,884
Kinematikai viszkozitás, 40°C, mm ² /s	3,50-5,00	4,22	4,16	4,49	4,50	4,51	5,63	4,23	4,71
Lobbanáspont, (Cleveland szerint), °C	>120	128	129	126	118	120	120	121	119
Oxidációs stabilitás, 110°C, óra:perc	>6:00	3:40	4:40	6:20	13:25	34:00	2:45	3:00	2:35
Savszám, mg KOH/g	<0,50	0,27	0,21	0,24	0,26	0,28	0,62	0,35	0,60
Jódszám, g jód/100g	<120	129	130	113	50	30	83	113	100
Hidegszűrhetőségi határhőmérséklet (CFPP), °C	-20	-1	-1	-10	13	14	1	7	7

Korábbi fejezetekben már említettem, hogy a metilészterek oxidációs és tárolási stabilitása nagymértékben függ a telített, illetőleg telítetlen, főleg a többszörösen telítetlen molekulák arányától. A kettőskötések számáról a vizsgálati módszerek közül a jódszám ad felvilágosítást. A NOME minták közül az 'E' jelű rendelkezik a legjobb oxidációs stabilitással (34 óra; jódszám: 30 g jód/100g; 70,9% telített zsírsavtartalom), míg a legrosszabb oxidációs stabilitással az 'A' jelű minta rendelkezett (3 óra 40 perc; jód szám: 129 g jód/100g; 60,4% többszörösen telített zsírsavtartalom).

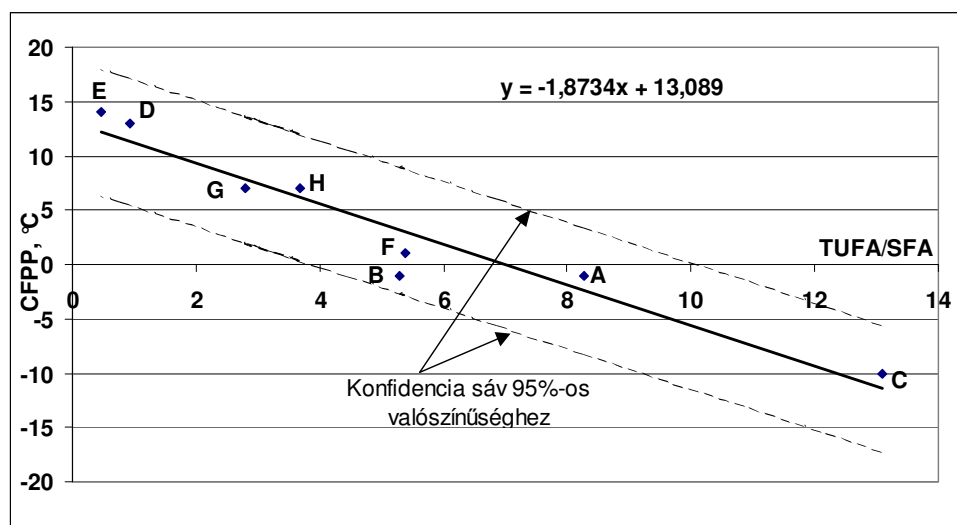
Az átészterezett növényolajok többsége kielégítette a szabványban előírt legfeljebb 0,5 mg KOH/g savszám határértéket. Néhány minta esetében azonban ez az érték magasabb, de ezt az eltérést az átészterezési folyamatot követő nyers NOME semlegesítésnél és mosásánál alkalmazott savmaradék okozhatta, nem pedig a termék szabad-zsírsavtartalma.

A legalacsonyabb hidegszűrhetőségi határhőmérsékletet (CFPP) a 'C' jelű minta esetében kaptuk (-10°C). Ez a minta rendelkezett a legkisebb telített (7,1%) és a legmagasabb telítetlen (92,9%) zsírsav-metilészter tartalommal. A telített zsírsav-metilészter tartalom erősen rontja a hidegszűrhetőségi határhőmérséklet értékét, még relatív kis koncentrációban is. 70,9% telített zsírsav-metilészter tartalmú 'E' jelű NOME minta hidegszűrhetőségi határhőmérséklete 18°C,

aminek következtében még szobahőmérsékleten is rossz a szivattyúzhatósága, így nehezen alkalmazható motorhajtóanyagként.

Az előző eredményeket összefoglalva a 'C' jelű NOME rendelkezett a legjobb tulajdonságokkal.

A vizsgálatok során nyert eredményeket felhasználva összefüggést kerestem a hidegszűrhetőségi határhőmérséklet és a NOME zsírsavösszetétele között. (A NOME ezen tulajdonsága talán az egyik legfontosabb alkalmazástechnikai jellemzőjük a felhasználhatóság szempontjából.) Közel lineáris összefüggést sikerült találni a hidegszűrhetőségi határhőmérséklet és az összes telítetlen zsírsav-tartalom/telített zsírsav-tartalom (TUFA/SFA) aránya között (42. ábra). Az összefüggés hibája közelítőleg $\pm 1,0\text{ }^{\circ}\text{C}$, ami a hidegszűrhetőségi határhőmérséklet mérési hibájával megegyezik. A konfidencia intervallum $\pm 5,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ 95%-os valószínűségi szintet feltételezve.



42. ábra

Lineáris összefüggés a hidegszűrhetőségi határhőmérséklet és a teljes telítetlen zsírsav-tartalom/telített zsírsav-tartalom (TUFA/SFA) aránya között

Igaz, hogy szükség van a NOME zsírsavösszetételére, ami egy viszonylag költséges meghatározási módszer. De olyan laboratóriumokban, ahol nem áll rendelkezésre hidegszűrhetőségi határhőmérséklet mérésére alkalmas berendezés, gyorsan és elég nagy pontossággal meg lehet határozni ezzel az összefüggéssel a NOME elegy ezen jellemzőjét is.

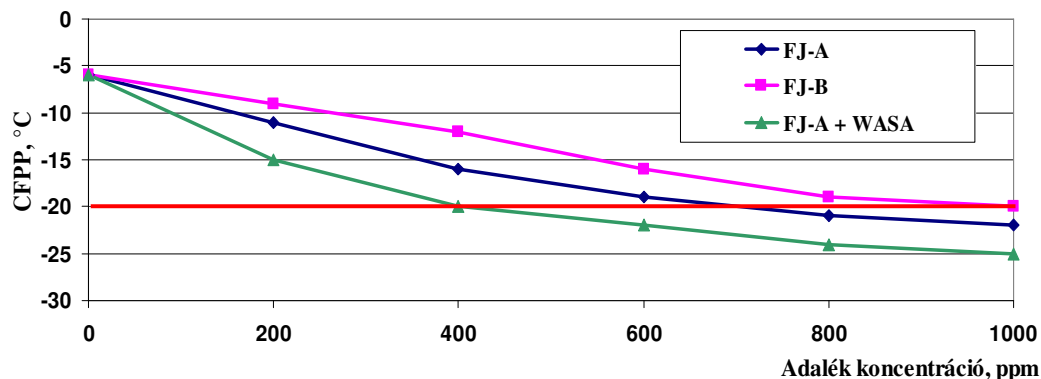
2.3. NOME ADALÉKÉRZÉKENYSÉGI VIZSGÁLATA

A korábbi fejezetekben több helyen is említést tettem, hogy az előállított növényolaj-zsírsav-metilészter hidegszűrhetőségi határhőmérséklete nem elégíti ki a szabványban előírt értéket. Ezért kísérleteket végeztünk a növényolaj-zsírsav-metilészterek adalékérzékenységeinek meghatározására, elsősorban az NOME CFPP értékeit befolyásoló adalékokkal.

Az adalékolási kísérleteket, mind a hagyományos, mind pedig az új összetételű repceolaj-, és napraforgóolaj-zsírsav-metilészterek (lásd 2.1.7. fejezetben 'D BD' és 'E BD' jelű RME, valamint 'B BD' és 'C BD' jelű napraforgóolaj-zsírsav-metilészter) esetében végeztük el. Ezek során 2 típusú folyásjavító, valamint egy folyásjavító és paraffin kiüledés gátló (paraffindiszpergátor) adalékot használtunk, vizsgálva a hatásukat a koncentráció függvényében a hidegszűrhetőségi határhőmérsékletre. Továbbá vizsgáltuk egy alapgázolaj adalékolása után a gázolaj hidegszűrhetőségi határhőmérsékletének változását különböző repceolaj- és napraforgóolaj-zsírsav-metilészter tartalom esetén.

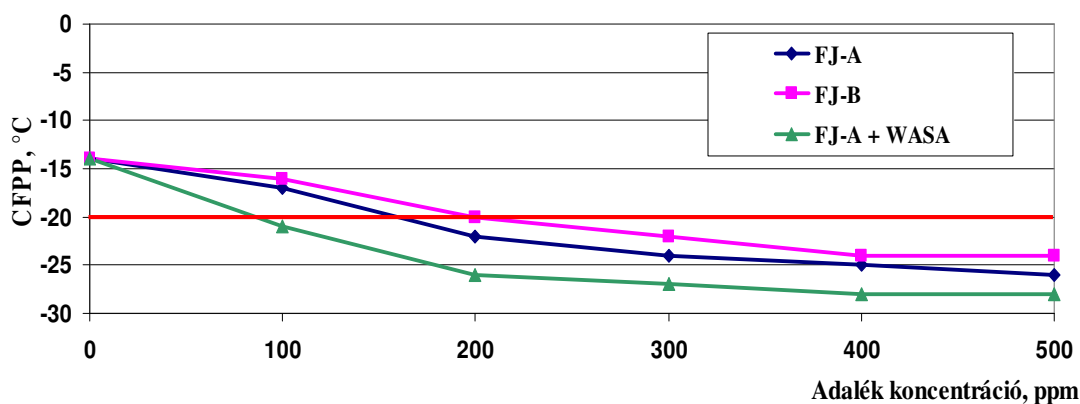
A folyásjavító (FJ) adalékok közül egy polimetakrilát (FJ-A), és egy α -olefin-kopolimer származékot (FJ-B), valamint paraffin kiüledés gátló (WASA: Wax anti-settling additives) adalékként egy alkil-aril-amid típusú adalékot használtunk a kísérletek során. Az adalékolást 1000 ppm koncentrációig végeztük el. A megfelelő adalékkoncentrációt tartalmazó zsírsav-metilészter elegyeket 10 percig 60°C-on intenzíven kevertettük mágneses keverővel, hogy az adalék teljesen feloldódjon és homogén elegyet nyerjünk a kísérletekhez. A hidegszűrhetőségi határhőmérséklet méréseket a jelenleg érvényes MSZ EN 116 jelű szabvány szerint végeztük. Ezek RME-vel végzett kísérletek eredményeit a 43. és 44. ábra szemlélteti [177], míg a napraforgóolaj-zsírsav-metilészterrel nyert eredményeket a 11. mellékletben mutatom be.

Az eredményeket összehasonlítva megállapítottam, hogy a mind a hagyományos, illetőleg új összetételű NOME esetében a hidegszűrési határhőmérséklet szabványban előírt -20°C-os értékét el lehetett érni. Bár a hagyományos összetételű („D BD” és 'B BD' jelű) RME és napraforgóolaj-zsírsav-metilészter esetében nagyobb adalékkoncentrációt kellett alkalmazni, ami gazdaságossági szempontból növeli a NOME késztermék előállítási költségét. A 44. ábrán jól látszik, hogy a zsírsavösszetétel hatására kedvező kezdeti hidegszűrhetőségi határhőmérséklettel rendelkező RME esetén az „FJ-A” jelű folyásjavító és WASA paraffin-



43. ábra

A hagyományos összetételű („E BD” jelű) repceolaj-zsírsav-metilészter hidegszűrhetőségi határhőmérsékletének (CFPP) változása a folyásjavító adalékkoncentráció függvényében



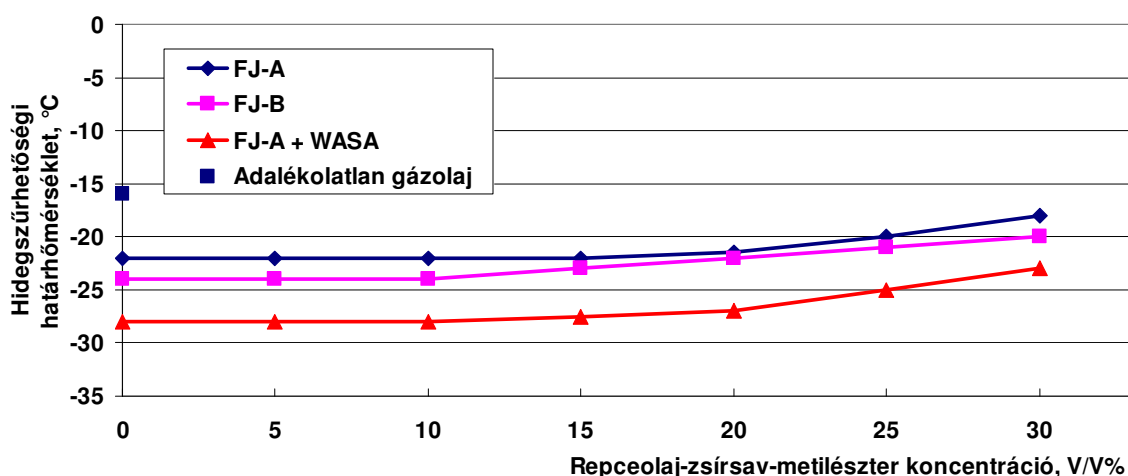
44. ábra

Az új összetételű („D BD” jelű) repceolaj-zsírsav-metilészter hidegszűrhetőségi határhőmérsékletének (CFPP) változása a folyásjavító adalékkoncentráció függvényében

diszpergátor alkalmazásával már 100 ppm-nél kisebb koncentráció alkalmazásával elérhető a kívánt -20°C-os érték. A relatív kisebb hatékonyságú „FJ-B” adalékból is elegendő 300 ppm-nél kisebb koncentráció a szabványban előírt hidegszűrhetőségi határhőmérséklet eléréséhez. Hasonló eredményt nyertünk napraforgóolaj-zsírsav-metilészterek esetében is (11. melléklet).

A nyert eredmények alapján megállapítottam, hogy folyásjavító adalékok önmagukban is képesek csökkenteni a CFPP értéket a kívánt -20°C-os értékre. De folyásjavító adalék és paraffin-diszpergátor adalékok együttes kb. 200 ppm koncentrációban történő alkalmazásával jelentősen (~10°C-kal) csökkenthető a NOME hidegszűrhetőségi határhőmérséklete kisebb összes adalékkoncentráció esetén, ami gazdaságossabbá teszi az adalékolást.

Az új dízelgázolaj szabvány, ami 2005. január 01-től érvényes, engedélyezi az EU-ban a NOME legfeljebb 5 V/V%-ban történő bekeverését. Ezen kívül lehetséges bármilyen NOME-tartalmú NOME-dízelgázolaj elegy forgalmazása is, de fel kell tüntetni a dízelgázolaj zsírsav-metilészter tartalmát a kútfejen. Ezért végeztünk egy olyan kísérletsorozatot is, amely során az előzőekben alkalmazott folyásjavító adalékokat használtunk egy alapgázolaj 250 ppm-es adalékolására, majd ezen adalékolt mintákba kevertük különböző koncentrációban az új összetételű („D BD” jelű) RME-t, és vizsgáltuk a hidegszűrhetőségi határhőmérséklet változását (45. ábra). (A repceolaj-zsírsav-metilésztert legfeljebb 30 V/V%-ban kevertük a gázolajhoz.) Hasonló kísérletet végeztünk napraforgóolaj-zsírsav-metilészterrel is (11. melléklet).



45. ábra

Adalékolt alapgázolaj hidegszűrhetőségi határhőmérséklet változása a „D BD” jelű repceolaj-zsírsav-metilészter koncentráció függvényében

A két folyásjavító adalékot összehasonlítva megállapítottam, hogy azonos koncentráció mellett az FJ-B jelű folyásjavító adalék nagyobb mértékben módosította az alapgázolaj hidegszűrhetőségi határhőmérsékletét, mint az FJ-A jelű. Paraffin diszpergátor alkalmazása esetében az eredmények jobbak, mint csak a folyásjavító adalékok felhasználásával. Azonos eredményeket nyertünk napraforgóolaj-zsírsav-metilészterrel végzett kísérletek során is. Így megállapítottam, hogy kb. 25V/V% NOME bekeveréséig nem haladja meg a hidegszűrési határhőmérséklet az előírt -20°C-os határértéket.

Az előbbi kísérletekben, amikor tisztán NOME-t adalékoltunk, éppen ellentétes eredményeket kaptunk (FJ-A jelű adalék nagyobb mértékben csökkentette a hidegszűrhetőségi határhőmérsékletet, mint az FJ-B jelű adalék). Ez is azt támasztja alá, hogy

növényolaj-zsírsav-metilésztetek adalékolására nem minden esetben alkalmasak a hagyományos, dízelgázolajok adalékolására használt adalékok. Tehát szükség van a NOME-ben felhasználható adalékok, illetőleg adalékcsomagok ún. adalék „package”-ek külön célirányos kifejlesztésére is.

2.4. NOME KIMUTATHATÓSÁGA DÍZELGÁZOLAJOKBAN

A magyar motorhajtóanyag-piacon és -kereskedelemben reális esély van a különböző forrásokból származó és eltérő minőségű növényolajok, illetőleg azok átészterezett származékainak, elsősorban a repceolaj-, illetőleg napraforgóolaj-zsírsav-metilésztetek a megjelenésére, annak ellenére, hogy motorhajtóanyag célra Magyarországon a növényolajok túl drágák, elsősorban az éghajlati adottságok miatt. Különösen érvényes ez az Európai Unió kiemelt támogatása esetén!

A kőolaj- és növényolaj alapú dízel-motorhajtóanyagok elvi keverhetősége miatt fennáll a lehetősége annak, hogy olyan dízelgépjárművekben is felhasználják növényolaj származékokat (esetleg nem megfelelő minőségben is), amelyekben az a motor károsodását okozza. Az ilyen esetek, továbbá azok, amelyek során nem a szabványoknak megfelelő minőségű NOME-t használnak, illetve az esetlegesen felmerülő hátrányos műszaki és jogi következmények elkerülése csak az okok feltárását biztosító vizsgálati módszerek kidolgozásával és a szükséges összefüggések megismerésével válik lehetővé. Ennek első lépéseként alapvető jelentőségű a növényolaj-zsírsav-metilészteteknek kőolaj eredetű dízelgázolajokban való kimutathatóságára szolgáló vizsgálati módszer kidolgozása. Erre alapvetően két eljárás mód jöhet szóba:

- NOME-tartalom meghatározása dízelgázolajban szétválasztás nélkül.
- A NOME elválasztása a dízelgázolajtól és egyéb adalékoktól, majd NOME mennyiségi meghatározása.

Az utóbbi eljárás mód azért célszerű, mert ezzel a dízelgázolajokban levő adalékok NOME kimutathatóságát (minőségi és mennyiségi meghatározását) zavaró hatását is el lehet kerülni.

Az előzőek értelmében a NOME-tartalom meghatározására nyári és téli minőségű, adalékolt, kereskedelmi forgalomban levő dízelgázolajokban, részben már ismert, részben általunk módosított, illetőleg továbbfejlesztett vizsgálati módszereket használtuk mind a

dízelgázolajban levő NOME és egyéb adalékok szétválasztása után, mind szétválasztás nélkül.

Olyan vizsgálati módszereket kívántunk kiválasztani, illetőleg kidolgozni, amelyek kielégítik a következő követelményeket:

- 0,1% RME-koncentráció kimutatási lehetősége,
- különleges minta előkészítés szükségtelensége,
- kis mintamennyiség igénye,
- nagy precizitású (ismételhető, reprodukálható) vizsgálat,
- kis eszközigény és elterjedt készülék,
- rövid vizsgálati időtartam,
- könnyen elsajátítható, vagy általánosan ismert módszer,
- kis vizsgálati költsége.

2.4.1. NOME kimutathatósága gázolajban, szétválasztás nélkül

A dízelgázolajokban levő NOME szétválasztás nélküli mennyiségi meghatározására infravörös spektrofotometriás (IR) vizsgálati módszert használtuk [174].

A módszert egy kezdetleges szabványtervezet tartalmazta, amelynek elve az, hogy $1745 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ hullámszámnál a NOME-tartalmú dízelgázolaj észterkötésekre jellemző, jól értékelhető abszorbanciával rendelkezik. Kalibrációs egyenes felvételének segítségével a vizsgálandó minta NOME-tartalma meghatározható. A mátrixhatás csökkentésére a szabvány 10% NOME koncentráció alatt 1:10, míg 10% felett 1:20 térfogatarányban analitikai tisztaságú ciklohexánnal való hígítást ír elő. A módszer precizitásának növelésére mi is kipróbáltunk egy nyíltlancú paraffin szénhidrogént, ami jobban hasonlít a NOME szerkezetéhez.

A különböző gyártó cégektől, eltérő években beszerzett, és így változó érzékenységű és felbontású IR készülékekkel végzett nagyszámú vizsgálati eredmény közül csak a két, szélső értéket képviselő berendezésekkel nyert eredményeket mutatjuk be.

A vizsgálatokhoz FTIR, illetőleg hagyományos IR spektrométert 0,5 mm rétegvastagságú NaCl küvettát használtunk. A referencia küvettá ciklohexánt vagy izooktánt tartalmazott (attól függően, hogy a mintákat mely oldószerral hígítottuk). Az észtercsoport abszorpciós maximuma $1745 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ közötti hullámszámnál van, ezért $2000\text{-}1500 \text{ cm}^{-1}$ hullámszám-tartományban vettük fel a minták infravörös spektrumait.

A NOME-tartalom meghatározására végzett kísérleteket először, adalékolatlan, nyári minőségű gázolaj-RME különböző arányú elegyeinek IR vizsgálataival kezdtük. A különböző RME-tartalmú gázolajminták IR abszorbanciáinak adatait a 22. táblázat tartalmazza. A 47. ábra az RME-tartalmú gázolajok abszorbanciáit mutatja az RME-koncentráció függvényében.

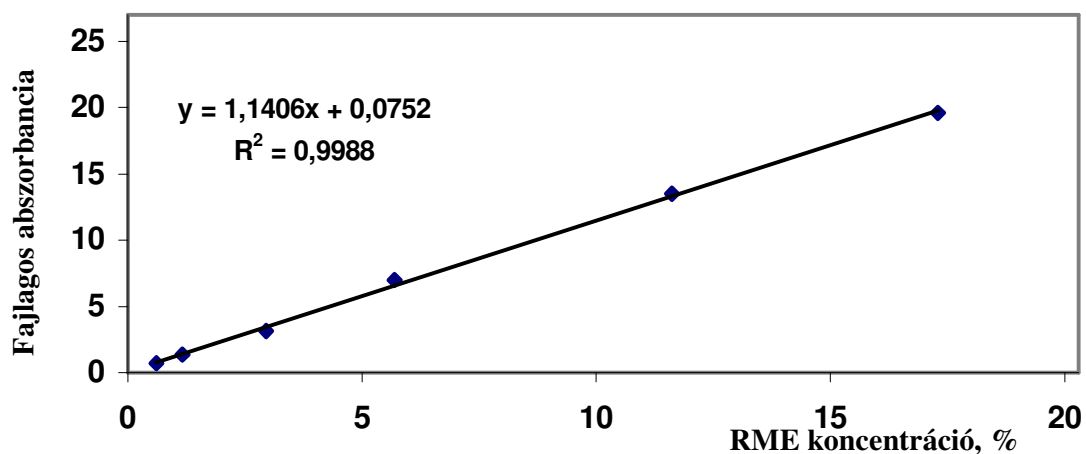
A téli minőségű dízelgázolaj nagyobb mennyiségben tartalmaz adalékokat, mint a nyári minőségű, ezen belül vannak észter típusúak is, de ezek csak kis mértékben befolyásolták az eredményeket. Az adalék csomag legfeljebb 100-200 ppm mennyiségben tartalmaz észter típusú adalékokat, így az gyakorlatilag nem befolyásolja a meghatározás pontosságát. A téli minőségű, kereskedelmi forgalomban kapható gázolajjal végzett kísérletek eredményeit a 23. táblázatban foglaltam össze. A 48. ábra hagyományos IR készülékkel, míg az FTIR készülékkel nyert eredményeket a 49. (hígítószer: ciklohexán) és 50. ábra (hígítószer: izooktán) szemlélteti. Napraforgóolaj-zsír-sav-metilészterekkel is elvégeztük ezen kimutathatóssági vizsgálatokat. Az eredményeket a 12. mellékletben mutatom be.

22. táblázat

Az RME-vel készített észtertartalmú dízelgázolaj minták IR abszorbanciái

Koncentráció,		Abszorbancia (1745±5 cm ⁻¹)	Hígítás ciklohexánban	Korrigált abszorbancia*
g/l	%			
Adalékolatlan gázolaj		nem mérhető	10:1	-
150	17,29	0,90	20:1	18,0
100	11,62	1,10	10:1	11,0
50	5,71	0,64	10:1	6,4
25	2,96	0,33	10:1	3,3
10	1,16	0,115	10:1	1,15
5	0,6	0,07	10:1	0,7

* Eltérő hígítást miatt kell korrigálni az abszorbanciát (abszorbancia * hígítás)



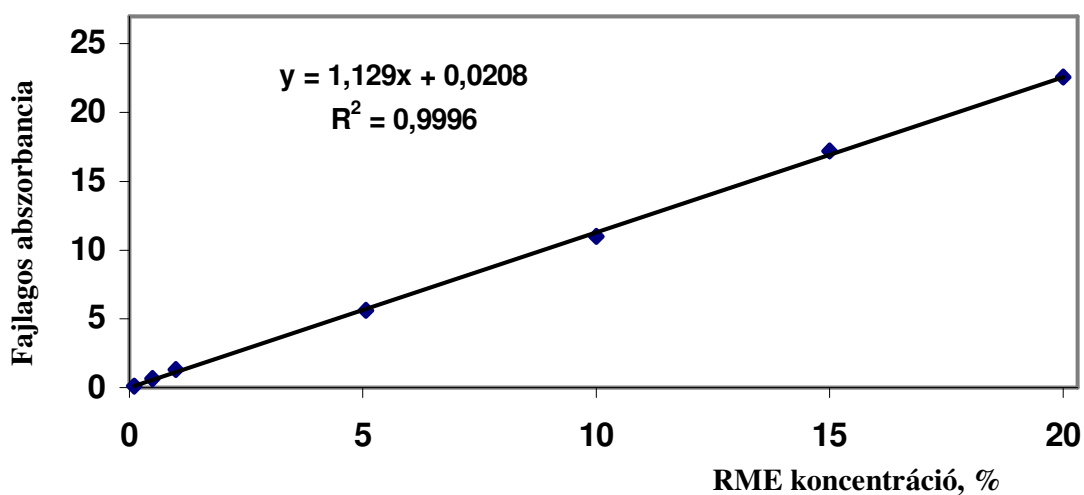
47. ábra

A nyári minőségű adalékoltatlan gázolaj RME koncentráció – fajlagos abszorbania összefüggése ciklohexán hígítással, hagyományos IR készülék

23. táblázat

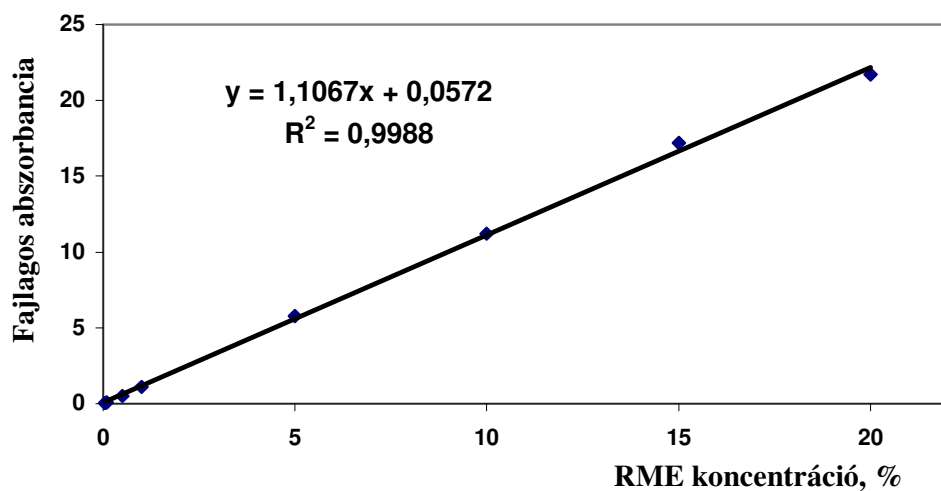
A téli minőségű dízelgázolaj RME koncentráció – fajlagos abszorbania összefüggése

RME koncentráció, %	Fajlagos abszorbania		
	IR	FTIR	
		ciklohexán	Izooktán
20	22,6	21,7	21,5
15	17,2	17,2	16,7
10	11	11,2	11
5	5,6	5,8	5,44
1	1,3	1,1	1,1
0,5	0,65	0,51	0,51
0,1	-	0,1	0,12
0,05	-	0,1	0,1
0,02	-	-	-



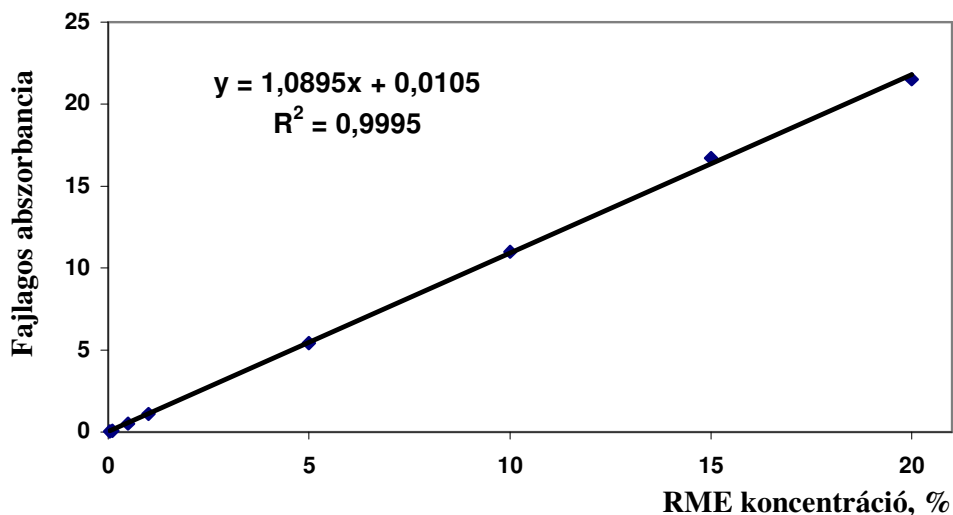
48. ábra

A téli minőségű dízelgázolaj RME koncentráció – fajlagos abszorbania összefüggése ciklohexán hígítással, hagyományos IR készülék



49. ábra

A téli minőségű dízelgázolaj RME koncentráció – fajlagos abszorbania összefüggése ciklohexán hígítással, FTIR készülék



50. ábra

A téli minőségű dízelgázolaj RME koncentráció – fajlagos abszorbania összefüggése izooktán hígítással, FTIR készülék

Az izooktánnal, illetőleg ciklohexánnal történt hígítás során nyert eredményeket összehasonlítva megállapítottam, hogy a mátrixhatást az izooktán használatával nagyobb mértékben csökkentette, tehát sokkal jobb precizitási érték érhető el mind RME, mind pedig napraforgóolaj-zsírsav-metilészterrel.

A vizsgálatok során nyert eredményekből megállapítottam, hogy mind a nyári, mind pedig a téli minőségű gázolajokban az NOME alsó kimutathatósági határa $0,1 \pm 0,01\%$, az ismételhetőségére végzett vizsgálatok során nyert 20 mérés értéke egyszer sem haladta meg a $\pm 3\%$ (relatív), míg reprodukálhatóságra végzett vizsgálat során nyert 20 mérés értéke egyszer sem haladta meg a $\pm 5\%$ (relatív). Ezek a precizitási adatok azonban készülék függőek. Meg kell jegyezni, hogy ezt a kísérleti módszert tovább kell fejleszteni, illetőleg finomítani az alsó kimutathatóság határát, mivel a $0,1 \pm 0,01\%$ -os alsó kimutathatósági határ is jelentős pénzösszeg nagy mennyiségű NOME-val kevert dízelgázolaj esetében, hiszen jelenleg 85 Ft/l a jövedéki adó a bekevert mennyiségre vonatkoztatva, amelyet vissza lehet igényelni (vagy nem kell befizetni).

2.4.2. NOME kimutathatóságának vizsgálata dízelgázolajokban (NOME, gázolaj és egyéb adalékok szétválasztása után)

Kísérletek során NOME tartalmú téli minőségű dízelgázolajokban vizsgáltuk a NOME kimutathatóságát. Erre a célra 0,02-20% RME tartalmú mintasorozatot készítettünk, hogy különböző módszerekkel meghatározzuk azt a legkisebb RME koncentrációt, amely nagy biztonsággal kimutatható.

A kimutathatósági vizsgálatot ezen kísérletsorozat során a prEN 14331 szabvány általunk módosított változata szerint végeztük el. Ez a szabvány felülvizsgálat alatt volt a kísérleti munka idejében, és az észrevételeket és javaslatokat akkor még meg lehetett tenni.

A vizsgálatot két lépésben végeztük [175]. Az elsőben a NOME elegyet, a szabványban leírtaktól eltérően nem atmoszférikus nyomáson, hanem nyomás alatt nitrogén atmoszférában választottuk el, szilikagél töltetet tartalmazó folyadékkromatográfiás mikro-oszlopon (kb. 700 mg szilikagél töltetet tartalmazott; szemcseméret: 55-105 μm ; az oszlop közelítő méretei: 25 mm hosszú, 10 mm belső átmérő). A vizsgálat második lépésében a NOME elegy egyedi komponenseinek meghatározását gázkromatográfiás eljárással végeztük el, amely során HP 5880A típusú gázkromatográfot és DB WAX; 30m x 0,25 mm x 0,25 μm filmvastagságú kolonnát használtunk. Az alkalmazott hőmérséklet program: 120 °C 1 percig, 8°C/perc 240 °C-ig, 30 perc hőtartás volt. A hélium vivőgáz nyomása 100 kPa, míg sebessége 20 ml/perc, a splitarány 60:1 volt. A mintából 2 μl -t mértünk a kromatográfra.

A kísérletek során analitikai tisztaságú n-hexánt használtunk a gázolajos frakció eluálására, míg a NOME frakcióéra pedig dietil-étert. Az így végzett elválasztás során elképzeléseink szerint a dízelgázolaj észter típusú adalékai a tölteten maradnak a NOME-hez viszonyított nagyobb molekulatömegük miatt.

A folyadékkromatográfiás elválasztás során az oszlopot 5 ml n-hexánnal nedvesítettük, majd 100 μl -RME tartalmú dízelgázolaj mintát vittünk az oszlopra. 2-3 perc „felszívódási” idő után 2x5 ml n-hexánnal eluáltuk a gázolajos részt. Ezután 2x5 ml dietil-éterrel eluáltuk az RME frakciót, majd az oszlopot 2x5 ml ciklohexánnal átmostuk. A szétválasztás után poláros DB-WAX kolonnán vizsgáltuk az utómosás után összegyűlt mosófolyadék összetételét, a csak ciklohexánban hígított RME-t és adalékokat is tartalmazó gázolajmintákat, a hexános frakciókat, valamint az RME tartalmú frakciókat is (13-15. melléklet).

A ciklohexánnal történt utómosásból származó frakciók gázkromatogramjaiban nem volt kimutatható komponens, tehát a folyadékkromatográfiás szétválasztás teljes volt (13. melléklet).

A szétválasztás nélküli minták kromatogramjairól megállapítottam, hogy 0,5%-os RME koncentrációig jól felismerhetők az RME komponensei a gázolaj C₂₄-C₂₅ szénhidrogén tartományában, de ez az elemzés mennyiségi meghatározásra nem alkalmas (14. melléklet).

A hexános frakcióban az alkalmazott módszerrel kimutatható mennyiségű RME egyik minta esetében sem eluálódott az oszlopról (15. melléklet). Gázolaj adaléknyomok egyik kromatogramon sem látszanak, tehát a kísérlet elején tett megállapítás, miszerint a gázolaj adalékok a nagy molekulatömegük miatt a folyadékkromatográfiás oszlopon maradnak, beigazolódott.

Az éteres frakcióban a 0,1% RME tartalmú mintáig jól reprodukálhatóan megkaptuk a repceolajra jellemző növényolaj-zsír-sav-metilészter eloszlást, amit öt fő komponens arányával jellemeztünk. A 0,1%-nál kisebb RME tartalmú elegyek esetében csak azokat a növényolaj-zsír-sav-metilészter komponenseket tudtuk kimutatni, amelyek nagyobb mennyiségben voltak jelen az RME-kben (pl.: C18:1 és C18:2), de ezek aránya is torzult (24. táblázat) volt.

24. táblázat

A növényolaj-zsír-sav-metilészter eloszlás jellemzése az öt fő komponens arányával

Dízelgázolaj RME tartalma, %	RME komponensek aránya a C18:3 mennyiségéhez viszonyítva				
	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3
20	1,3	0,35	10,1	3,0	1
10	1,1	0,35	10,1	3,0	1
5	1,1	0,35	10,1	3,0	1
1	1,1	0,36	10,2	3,0	1
0,5	1,1	0,39	10,8	3,1	1
0,1	1,1	0,38	10,2	2,9	1
0,05	-	-	10,2	2,65	-
0,02	-	-	10,2	2,55	-

A jövőben további kísérleteket kell végezni belső standard-ek alkalmazásával, hogy a bemutatott módszerrel a minőségi meghatározáson kívül a mennyiségi meghatározás is lehetséges legyen.

A kimutathatóságra bemutatott két módszer eredményei alapján megállapítottam, hogy a NOME dízelgázolaj elegy szétválasztása nélkül, gyors, olcsó, megbízható és kis költségigényű infravörös spektrofotometriás módszerrel a NOME alsó kimutathatósági határa 0,1% $\pm$ 0,01%, az ismételhetőségére végzett vizsgálat során nyert 20 mérés értéke egyszer sem haladta meg a $\pm$ 3% (relatív), míg reprodukálhatóságra végzett vizsgálat során nyert 20 mérés értéke egyszer sem haladta meg a $\pm$ 5% (relatív). Ezek a precizitási adatok azonban készülék függők.

Az RME dízelgázolaj elegy szétválasztásával végzett vizsgálatok eredményei alapján megállapítottam, hogy ez a módszer alkalmas a NOME kimutatására, valamint belső standard alkalmazása esetén mennyiségi meghatározásra is.

2.5. ÚJ ÖSSZETÉTELŰ RME-DÍZELGÁZOLAJ ELEGYEK MOTORKÍSÉRLETI EREDMÉNYEI

Egy motorhajtóanyag minőségét motorkísérletek, és flottakísérletek eredményei alapján lehet a legbiztonságosabban megítélni.

A motorkísérleteket a gödöllői Szent István egyetem, Jármű és Hőtechnika Tanszéken végeztük. Ezek során az emissziós értékek változását mérték különböző RME-dízelgázolaj elegyek felhasználásával.

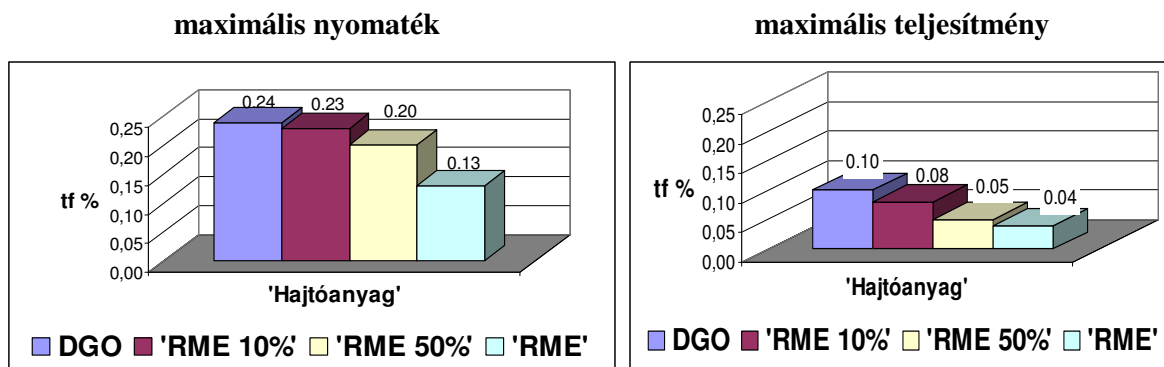
A motorkísérletekhez 4, különböző (100% RME; 50% RME + 50% dízelgázolaj; 10% RME + 90% dízelgázolaj, 100% dízelgázolaj 'DGO') NOME koncentrációjú NOME-dízelgázolaj elegyet használtunk fel motorhajtóanyagként. A „D BD” jelű korábbi kísérletsorozatban már említett NOME-t választottuk (2.1.7. fejezet, 16. táblázat), mert ebből a zsírsav-metilészterből állt rendelkezésünkre nagyobb mennyiség, amely a motorkísérletekhez is elegendő volt. A hidrogénezett és adalékolt dízelgázolajat kereskedelmi forgalomból szereztük be.

Motorkísérletek során négyhengeres turbófeltöltős DI Diesel-motort (töltőlevegő nélküli, Perkins 10004T) vizsgálmotort használtunk és az ECE R 49 (13 terhelési pontú) vizsgálati módszert alkalmaztuk. A kipufogógáz CO és CO₂ koncentrációját NDIR (nem diszperzív infravörös) szenzorral, a szénhidrogén koncentrációt lángionizációs detektorral (FID), míg a korom emissziót füstölés vizsgálattal (áteresztés mértékével) mértük.

Az emissziós értékeket (CO, CO₂, korom, szénhidrogén) minden motorterhelésnél és mind a négy hajtóanyag esetén mértük. A maximális nyomatékhoz, valamint a maximális teljesítményhez tartozó értékeket az 51-54. ábrákon mutatom be [73,75].

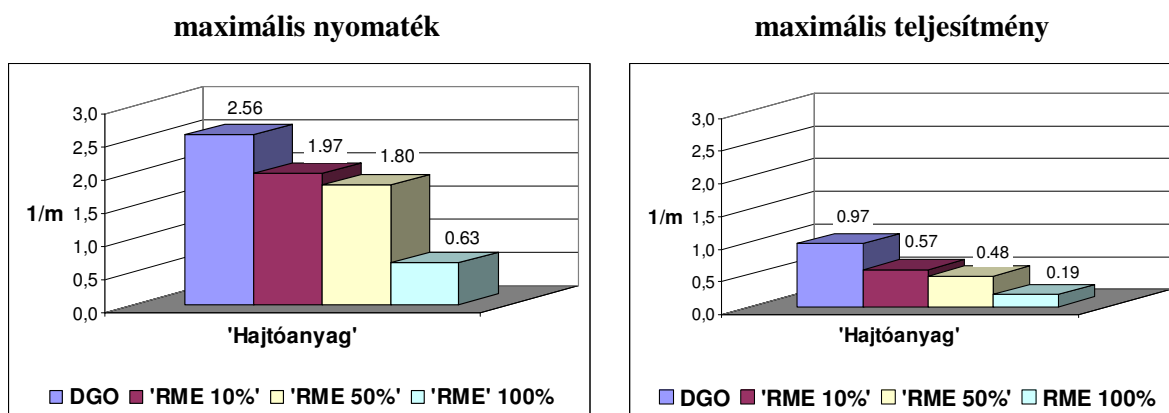
Az 51-52. ábrákon jól látszik, hogy maximális nyomatéknál és maximális teljesítménynél mind a CO, mind pedig a koromkibocsátás csökkent RME-t tartalmazó hajtóanyagok esetében. A CO kibocsátás mértéke kb. 50%-kal csökkent tiszta RME felhasználásával a tiszta dízelgázolajéhoz képest maximális teljesítmény és maximális nyomaték mellett. A koromkibocsátás mértéke tisztán NOME alkalmazása esetén közel

ötödére csökkent a dízelgázolaj korom kibocsátásához képest, mind a maximális teljesítménynél, mind a maximális nyomatéknál.



51. ábra

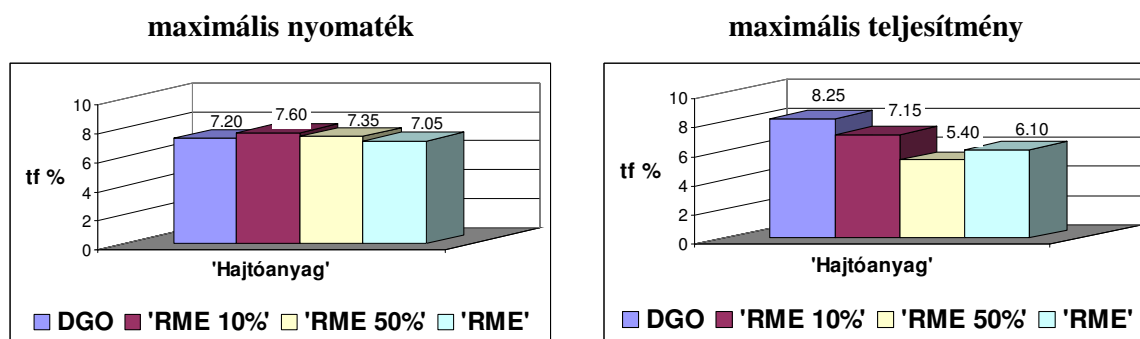
A CO kibocsátás mértéke különböző hajtóanyagok esetén maximális nyomaték és teljesítmény mellett



52. ábra

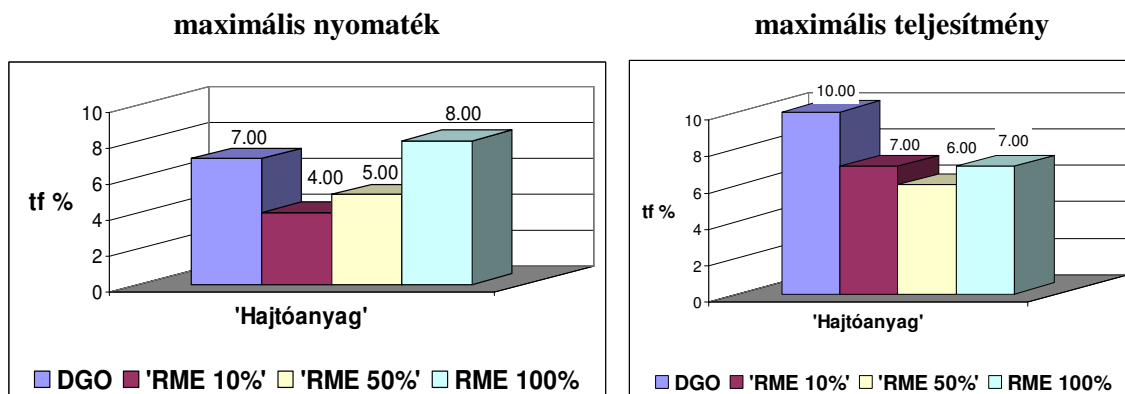
A korom kibocsátás mértéke különböző hajtóanyagok esetén maximális nyomaték és teljesítmény mellett

Ez tisztán NOME motorhajtóanyag felhasználás esetén jelentős mértékű károsanyag kibocsátás-csökkenést jelent. De 10% RME bekeverés esetén 35-40%-kal, míg 50% RME hozzáadás esetén a felére csökkent a koromkibocsátás. A CO kibocsátás 10 és 50% RME felhasználása során csak maximális teljesítmény mellett mutatott jelentős változást (0,03 tf%).



53. ábra

A CO₂ kibocsátás mértéke különböző hajtóanyagok esetén maximális nyomaték és teljesítmény mellett



54. ábra

A szénhidrogén kibocsátás mértéke különböző hajtóanyagok esetén maximális nyomaték és teljesítmény mellett

Maximális nyomaték mellett a CO kibocsátás kis mértékben emelkedett dízelgázolaj-RME hajtóanyag-elegyek esetében (53. ábra). Maximális nyomaték esetén tiszta RME hajtóanyaggal értük el a legkisebb CO₂ kibocsátást és a legmagasabb szénhidrogén emissziót. 10% RME +90% dízelgázolaj hajtóanyag-elegy esetén volt a legkisebb a szénhidrogén kibocsátás. Tiszta RME és 50% RME hajtóanyag-elegy esetén nagyobb volt a szénhidrogén kibocsátás. Egy lehetséges magyarázat erre, hogy kis mennyiségű RME dízelgázolajba való keverésével ugyan kis mértékben megnő annak viszkozitása, de a hajtóanyagban több az oxigén, mint csak a dízelgázolaj esetén. Így az égés tökéletesebb. Viszont nagyobb mennyiségű RME bekeverésével és tiszta RME hajtóanyag esetén nő a szénhidrogén emisszió, mert a hajtóanyag nagyobb viszkozitása miatt rosszabb annak porlaszthatósága és így az égés kevésbé tökéletes.

Ugyanakkor – a szakirodalmi adatokkal ellentétben – a szénhidrogén kibocsátás maximális teljesítmény esetén, a dízelgázolaj-RME hajtóanyag elegyek és tiszta RME hajtóanyag esetében jelentősen kisebb volt, mint csak dízelgázolaj alkalmazása során. Ezt a jövőben további kísérletek eredményeivel kell ellenőrizni és megmagyarázni.

ÖSSZEFOGLALÁS

A dolgozat első részében célirányosan összefoglaltam a biohajtóanyagok, kiemelten a növényolaj-zsír-sav-metilészterek jelentőségét, továbbá az alapanyagként használt növényolajok főbb jellemzőit. Ismertettem a növényolajok átészterezési reakcióit és mechanizmusait. Röviden bemutattam a NOME előállítását, azok energiamérlegét és költségeit befolyásoló tényezőit, valamint alkalmazásának előnyeit, illetőleg hátrányait.

Kísérleti munkánk során sikerült egy új, nagy növényolaj-zsír-sav-metilészter konverziót eredményező, környezetbarát enzimkatalitikus átészterezési technológiát kifejleszteni, laboratóriumi körülmények között. A kísérletek elején megállapítást nyert az a tény, hogy a reakció során kísérőtermékként keletkező glicerín gátolja az átészterezést, ezért szükség van az eltávolítására. Erre a célra a membránszeparációs eljárások közül a dialízist választottuk. Meghatároztuk azt a hőmérsékletet (50°C) és áramlási sebességet (85 cm³/perc), amelynél a leghatékonyabb a glicerín eltávolítása a reakcióelegyből. Az előkísérletek eredményei alapján megállapítottuk azt is, hogy a még el nem reagált metanol erősen mérgező hatással van az enzimkatalizátorra, amit folyamatos metanol adagolással sikerült jelentős mértékben csökkenteni. Az átészterezési reakciót befolyásoló tényezők ismeretében meghatároztuk azt a paraméterkombinációt (50°C, 4:1 metanol:triglicerid mólarány, folyamatos metanol adagolás, a teljes reakcióelegyre vonatkoztatott 12% enzimkatalizátor), amely 99,5%-nál nagyobb növényolaj-zsír-sav-metilészter hozamot eredményezett.

Vizsgáltuk a növényolajok finomítási lépéseinek a belőlük nyert NOME minőségi jellemzőre gyakorolt hatását, mind fizikai, mind pedig kémiai finomítás során. Az eredmények alapján megállapítottam, hogy a nyers növényolajok átészterezést gátló komponenseket tartalmaznak. Így finomítás nélkül nem lehet gazdaságosan (nagy hozammal) szabványos növényolaj-zsír-sav-metilésztert előállítani. A fizikai és kémiai finomítással nyert növényolajokból előállított NOME minőségi jellemzői között jelentős eltérést nem tapasztaltam. Megállapítottam továbbá, hogy a növényolaj szabadzsír-sav-tartalma kevésbé befolyásolja az enzimkatalitikus átészterezést, mint a lúg katalizátor jelenlétében végzett átészterezést.

Az általunk is kezdeményezett növény-nemesítés eredményeként nyert, a hagyományos napraforgó és repce zsír-savösszetételétől jelentősen eltérő új növényolajokkal is végeztünk

átészterezési kísérleteket. Az így nyert növényolaj-zsírsav-metilészterek minőségi és alkalmazástechnikai jellemzőit összehasonlítva megállapítottam, hogy a kis mértékű eltérés a zsírsavösszetételben jelentős alkalmazástechnikai eltéréseket okoz. Kísérletek során sikerült nagy olajsavtartalmú (>90%) napraforgóolajból olyan napraforgóolaj-zsírsav-metilésztert ('C BD') előállítani, amely a szabványos előírásoknak messzemenően megfelelt (metilészter-tartalom: 99,5%; jódszám: 95 g jód/100g; oxidációs stabilitás 14 óra; adalékolás előtti hidegszűrhetőségi határhőmérséklet (-11°C)). Megállapítottam, hogy a jelentősen eltérő zsírsavösszetétel nem befolyásolja az enzimkatalitikus átészterezést.

Kísérleti munkánk további részében összehasonlító átészterezéseket végeztünk lúg, sav és enzimkatalizátor jelenlétében. A nyert eredmények alapján megállapítottam, hogy az enzimkatalitikus úton előállított termékelegy zsírsav-metilészter hozama volt a legnagyobb (99,5%), de ezt az értéket nagyobb reakcióidő alatt értük el (kb. 16 óra). Lúgos katalízissal megfelelően megválasztott paraméterkombinációval (60°C; 4,5:1 metanol:triglicerid molarány, 1,0% KOH, illetőleg nátrium-metilát) 2 óra elteltével 96,5% feletti metilészter-tartalmat nyertünk. Ezen kívül megállapítottam, hogy alacsony hőmérsékleten (25°C) nátrium-metilát katalizátor alkalmazása esetén a metilészter képződés sebessége nagyobb volt, mint kálium-hidroxid esetében. Koncentrált kénsav katalizátor jelenlétében, még viszonylag szigorú (60°C-on, 15:1 metanol:triglicerid molarány és 5% koncentrált kénsav) átészterezési körülmények között is csak 35-37 óra reakcióidő eltelte után nyertünk 96,5% feletti metilészter-tartalmat. Bár az enzimkatalizátor sokkal drágább a lúg és savkatalizátoroknál, de az az eljárás után visszanyerhető, így a következő átészterezésnél újra felhasználható. Enzimkatalitikus átészterezés során nincs szükség veszélyes anyagokra pl.: a katalizátor közömbösítéshez, vagy az elválasztási műveletekhez, továbbá környezetbarát és könnyen kezelhető.

Vizsgáltuk a NOME dízelgázolajokban való kimutathatóságát szétválasztás nélkül, illetőleg szétválasztással. Előbbi esetben IR spektrofotometriás módszerrel a NOME alsó kimutathatósági határát $0,1 \pm 0,01\%$ -ban határoztuk meg izooktán hígítással. Az utóbbi esetben folyékkromatográffal szétválasztottuk a NOME és dízelgázolaj komponenseket, sőt még a nagy molekulatömegű esetlegesen észter típusú gázolaj adalékokat is. Ezután gázkromatográffal meghatároztuk az RME összetételét. Belső standard alkalmazásával a módszer nem csak minőségi, hanem mennyiségi meghatározásra is alkalmas. A NOME dízelgázolajokban való kimutathatósága jelentős gazdasági kérdés, mivel jelenleg 85 Ft/liter a jövedéki adó, amely biohajtóanyagok esetén visszaigényelhető a bekevert mennyiségre vonatkoztatva (5 V/V%-ig).

Lehetőségünk volt nemcsak a hazánkban termesztethető növényekből származó olajokból, hanem más „egzotikus” növényolajokból készített zsírsav-metilészterek előállítására, illetőleg azok minőségi jellemzőinek vizsgálatára. Ezen eredményeket felhasználva lineáris összefüggést találtam a NOME zsírsavösszetétele és azok hidegszűrhetőségi határhőmérséklete között. A zsírsavösszetételből az összefüggéssel számított hidegszűrhetőségi határhőmérséklet hibája nem nagyobb a szabványos mérés hibájánál. Ez a módszer olyan esetekben használható előnyösen, ahol nem áll rendelkezésre hidegszűrhetőségi határhőmérséklet mérésére alkalmas berendezés. Így a zsírsavösszetételből gyorsan és jó pontossággal meg lehet határozni a NOME elegy ezen tulajdonságát.

Adalékérzékenységi vizsgálatokat is végeztünk repceolaj-zsírsav-metilészterekkel. Két különböző, polimetakrilát, valamint α -olefin-kopolimer származék típusú folyásjavító és alkil-aril-amid típusú paraffin kiülepedést gátló adalékot használtunk. A nyert eredmények alapján megállapítottam, hogy a polimetakrilát típusú folyásjavító és paraffin-diszpergátor alkalmazásával már 100 ppm-nél kisebb koncentráció esetén elérhető a kívánt -20°C -os érték a hagyományostól eltérő, új zsírsavösszetételű (nagy olajsav-metilészter tartalmú) NOME esetében. Általánosan a folyásjavító adalékok önmagukban is képesek csökkenteni a CFPP értéket a kívánt -20°C -os értékre. De folyásjavító adalék és paraffin-diszpergátor adalékok együttes kb. 200 ppm koncentrációban történő alkalmazásával jelentősen ($\sim 10^{\circ}\text{C}$ -kal) csökkenthető a NOME hidegszűrhetőségi határhőmérséklete kisebb összes adalékkoncentráció esetén, ami gazdaságossá teszi az adalékolást. Ugyanezen adalékokat tartalmazó alapgázolaj hidegszűrhetőségi határhőmérsékletét vizsgáltuk különböző mértékű NOME-tartalom esetén. Ezek eredményei alapján megállapítottam, hogy az α -olefin-kopolimer származék típusú folyásjavító hatékonysága jobb volt a dízelgázolajban. Mivel a dízelgázolajokban használt adalékok nem mindegyike alkalmas megfelelő hatékonysággal NOME adalékolására, szükség van új adalékok, illetőleg adalék csomagok kifejlesztésére.

Motorkísérleteket végeztünk különböző arányú RME-dízelgázolaj elegyekkel egy Perkins 10004T típusú vizsgálómotorral. Az eredmények alapján megállapítottam, hogy mind maximális nyomatéknál és maximális teljesítménynél csökkent a korom és a szén-monoxid kibocsátás. A szénhidrogén kibocsátás esetében nyert eredményeinket további motorkísérletekkel kell igazolni.

IRODALOM

1. Hancsók J.: „Korszerű motor és sugármű üzemanyagok III. Alternatív motorhajtóanyagok”, Tankönyv, Veszprémi Egyetemi Kiadó, Veszprém (ISBN 963 9495 33 6), **2004**, 438 oldal
2. Hancsók J.: „Korszerű motor és sugárhajtómű üzemanyagok II. Dízelgázolajok” Veszprémi Egyetemi Kiadó, Veszprém (ISBN 963 9220 27 2) **1999**, 363 oldal
3. Directive 2003/30/EC of the European Parliament and of the Council on the promotion of the use of biofuels or other renewable fuels for transport, **2003**. május, Brüsszel
4. Wilde Gy.: „EU-s javaslatok az alternatív üzemanyagok elterjesztésére”, MOL Szakmai Tudományos Közlemények, **2002**, 2002/2, 35-48.
5. Hancsók J., Kovács F.: „A biohajtóanyagok szerepe a fenntartható fejlődésben”, VIII. Biomassza Konferencia, „Ökoenergetika- A biomassza energetikai hasznosítása”, Sopron, **2005**. március 03-04.
6. Anon.: „Biodiesel Production Rising, But EU Might Fall Short of Overall Biodiesel Goals”, Hart’s Global Refining and Fuels Report, **2005**, 9(4), 4.
7. Gantz R.: „French biodiesel production to increase due to biofuels law”, Hart’s Global Refining and Fuels Report, **2005**, 9(3), 7.
8. <http://www.ufop.de/3290.htm>
9. Annon: „Biodiesel – Nachfrage steigt”, Erdöl, Erdgas, Kohle, **2005**, 121(1), 7.
10. Annon: „Biokraftstoffe: Erreichung der angestrebten Marktanteilsziele gestaltet sich schwierig”, Erdöl Erdgas Kohle, **2004**, 120(9), 288.
11. Annon. „The Czech goverment has approved an addition of bio-fuels into petrol and naphta”, CIA-Daily News, **2005**. február 03.
12. Gantz R.: „Several EU member states looking tobiodiesel to meet upcoming biofuels target”, Hart’s Global Refining and Fuels Report, **2004**, 8(22), 5-7.
13. Gantz R.: „EU said likely to miss biofuels goal”, Global Refining and Fuels Report, **2005**, 9(3), 7,9.
14. Hancsók J., Kovács F., Krár M.: „Növényolaj-zsírsav-metilészterek környezetbarát előállítás”, Olaj Szappan Kozmetika, **2004**, 53(5), 189-195.

15. Serdari, A., Fragioudakis, K., Kalligeros, S., Stornas, S., Lois, E.: „Impact of Using Biodiesels of Different Origin and Additives on the Performance of a Stationary Diesel Engine”, *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, **2000**, 122(4), 624-631.
16. Karaosmanoglu, F., Kurt, G.: „Direct use of sunflower oil as a heating oil”, *Energy Sources*, **1998**, 20(9), p. 867-574.
17. Wehlmann, J.: „Rapsmethylester – ein Weichmachersubstitut bei der Kunststoffverarbeitung”, *Freiberger. Forschungshefte.A*, **1999.**, A852, 61-75.
18. Hancsók J., Kovács F.: „A Biodízel”, tanulmány, BME OMIKK Környezetvédelmi Füzetek, (ISBN 963 593 473 4), Budapest, **2002.** január, 56 oldal.
19. Hancsók J.: „Alternatív motorhajtóanyagok”, *Energetikai Tudományos Egyesület Konferenciája*, Győr, **2002.** szeptember 11-12.
20. Connemann, J., Fischer, J.: „Biodiesel in Europe 1998, Biodiesel Processing Technologies”, *Int. Liquid Biofuels Congress, Curitiba-Parana (Brazília)*, **1998**, július 19-22.
21. Hancsók J., Hegedűsné Róka I., Perger J., Varga Z.: „Biodízelgyártás: illúzió vagy realitás?” *MOL Szakmai Tudományos Közlemények* **2000**, (1),88-112.
22. Dissemination-Seminar on the Altener Project, „New Markets for Biodiesel in Modern Common-Rail Diesel Engines”, *Graz University of Technology*, Graz, **2000.** május 22.
23. Bosse, J., Lock, F.: „Qualitätskriterien und Erfahrungen zum Einsatz von Biodieselmotoren”, *Előadás: Technische Arbeitstagung Hohenheim; Közlemény: Mineralöltechnik*, **1996**, (12), 1-16.
24. Hancsók J. – Lakatos I. – Valasek I. : „Üzemanyagok és felhasználásuk”, *Tribotechnik Kft.*, Budapest, **1998.** (ISBN 963 04 8413 7).
25. Schäfer, A. Naber D., Gairing M.: „Biodiesel als alternativen Kraftstoff für Mercedes-Benz-Dieselmotoren”, *Mineralöltechnik*, **1998**, (3), 1-32.
26. Kovács F., Hancsók J.: „A repce- és napraforgóolaj átészterezése motorhajtóanyaggá”, *Műszaki Kémiai Napok '02 Kiadvány*, (ISBN 963 7172 95 5), Veszprém, **2002.** április 16-18., 247-254.

27. Kovács F., Hancsók J., Szirmai L.: Biodízel motorhajtóanyagok előállítási eljárásainak összehasonlítása”, Magyar Kémikusok Lapja, **2003**, 58(7-8), 248-252.
28. Dimming, Th., Haupt, J., Radig, W.: „Biodiesel aus Pflanzenölen und nativen Recyclingprodukten”, Freiburger. Forschungshefte.A, **1999.**, A852, 34-60.
29. Lásztity R., Fodor L.: „Bevezetés a biológiai és élelmiszeripari technológiába”, Budapesti Műszaki Egyetem, egyetemi jegyzet, **1994**.
30. Connemann, J., Fischer, J.: „Biodiesel in Europe 2000, Biodiesel Processing Technologies and Future Market Development”, Symposium on „Biodiesel-Fuel from Vegetable Oils for Compression-Ignition Engines”, Technische Akademie Esslingen, Ostfilden, **1999**. május 17., 26 oldal.
31. Farkas P.: „Olajos magvak kondicionálásának és préselésének néhány gyakorlati kérdése Magyarországon”, Biodízel a jövő motorhajtóanyaga, I. Magyar biodízel Konferencia előadás gyűjteménye, Herceghalom, **2000**. május 26., 52-61.
32. Connemann, J.: „Moderne Herstellung von Dieselmotoren auf Basis von Pflanzenölen”, Előadás a Biodiesel szemináriumon, Frankfurt, **1997**. február 14., <http://www.biodiesel.de/vortrag.html>, 26 oldal.
33. Knoflacher, M.H., P. Tuschl, W. Schneeberger: „Ökonomische und ökologische Bewertung von alternativen Treibstoffen”, Österreichisches Forschungszentrum Seibersdorf, **1991** szeptember, 345 oldal.
34. Illés V., Otto A.: „Szuperkritikus extarkció növényi anyagok kinyerésére I.”, Magyar Kémikusok Lapja, **1992**, 47(2), 141-146.
35. Illés V. Otto A.: „Szuperkritikus extarkció növényi anyagok kinyerésére II. Olajextrakció növényi magvakból szuperkritikus állapotú szén-dioxiddal”, Magyar Kémikusok Lapja, **1992**, 47(6-7), 246-253.
36. Kovács F., Hancsók J., Holló A., Tolvaj K.: „Factors affecting the quality of biodiesel”, Motor Fuels 2004, Vyhne Szlovák Köztársaság, **2004**. június 14-17., MF-2231, 11pp.
37. Schmiedel, H.P.: „DGMK Forschungsbericht 590, FAME im Mineralölprodukten insbesondere HEL“, Deutsche Wissenschaftliche Gesellschaft für Erdöl, Ergas und Kohle e.V., **2001** március, 1-33.

38. Menrad, H., Weidmann, K., Bernhard, W., Heilmann, G., Behn, U.: „Rapsöl als Motorenkraftstoff?“, Mineralöltechnik, **1989**, (5-6), 1-48.
39. Richter, H., Hemmerlein N., Korte V.: „Use of Rapeseed Oil as an Alternative Fuel for Diesel Engines“, in Proceedings of Conf. on „Engine and Environment '91“, Graz, **1991**. július 23-24., 297-309.
40. Krár M., Hancsók J.: „Növényolaj tartalmú gázolajok vizsgálata“, Műszaki Kémiai Napok'05, Kiadvány, Veszprém, **2005**. április 26-28., 330.
41. Schuchardt, U., Sercheli, R., Vargas, R.M.: "Transesterification of Vegetable Oils: a Review", Journal Braz. Chem. Soc., **1998**, 9(1), 199-210.
42. Keleti Tamás: „Enzimkinetika“, Tankönyvkiadó, Budapest **1985**.
43. Gandhi, N. N., Patil, N. S., Sawant S. B., Joshi, J. B.: „Lipase-Catalyzed Esterification“, Catal.Rev.-Sci.Eng **2000**, 42(4) 439-480.
44. Magnusson, A.: „Rational redesign of Candida antarctica lipase B“, Doctoral dissertation from the School of Biotechnology, Department of Biochemistry, Royal Institute of Technology, KHT, AlbaNova University Center, Stockholm, Sweden, May **2005**, 1-53.
45. Suppes, G. J., Dasari, M.A., Doskocil, E.J., Mankidy, P.J., Goff, M.J.: „Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts“, Applied Catalysis A: General, **2004**, 257(2), 213-223.
46. Ahn, E., Koncar, M., Mittelbach, M., Marr, R.: „A low waste process for the production of biodiesel“, **1995**, Graz, Graz-i Műszaki Egytem.
47. Fischer, J.: „Production und Einsatz von Biodiesel: Aktueller Stand und Zukunftsperspektiven“, Landbauforschung, Voelkenrode, Sonderheft, 190, **1998**, 11-21.
48. Demirbas, A.: „Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey“, Energy Conversion and Management, **2003**, 44(13), 2093-2109.
49. Dunn, R. O., Knothe, G., Babgy, M.O.: „Recent advances in the development of alternative diesel fuel from vegetable oils and fats“, Recent. Res. Devel. In Oil Chem., **1997**, 1, 31-56.

50. Connemann, J.: „Modern Production of Diesel Fuels Based on Vegetable Oils”, in
Proceedings of 1st Int. Coll. on Fuels, Editor: Bartz, W.J., Ostfilden,
1997. január 16-17., Technische Akademie Esslingen, **1997**, 345-
368.
51. Cvengros, J., Povazanec, F.: „Production and Treatment of Rapeseed Oil Methyl Esters as
Alternative Fuels for Diesel Engines”, Bioresource Technology,
1996, 55, 145-152.
52. Cvengrosová, Z., Cvengros, J., Horneck, M.: „Determination of acyl conversion in vegetable
oil ethyl esters”, Petroleum and coal, **1998**, 40(2), 97-99.
53. Tomasevic, A.V., Siler-Marinkovic, S. S.: „Methanolysis of used frying oil”, Fuel
Processing Technology, **2003**, 81(1), 1-6.
54. Gade, H.-J., Varg, Zs.: „A biodízel hasznosítás helyzete Németországban; AT
AGRAGTECHNIK biodízel előállító technológiájának ismertetése”,
I. Magyar Biodízel Konferencia, Herceghalom, **2000**. május 26.,
Kiadvány, 67-81.
55. Koropeczky, I.: „Növényolajok veszteségmentes áteszterezési technológiája biodízel
hajtóanyaggá”, I. Magyar Biodízel Konferencia, Herceghalom,
2000. május 26., Előadásgyűjtemény, 10-14.
56. Dorado, M.P., Ballesteros, E., López, F.J., Mittelbach, M.: „Optimization of alkali-
catalyzed transesterification of Brassica Carinata oil for biodiesel
production”, Energy & Fuels **2004**, 18, 77-83.
57. Cardone, M., Mazzoncini, M., Menini, S., Rocco, V., Senatore, A., Seggiani, M., Vitolo, S.:
„Brassica carinata as an alternative oil crop for the production of
biodiesel in Italy: agronomic evaluation, fuel production by
transesterification and characterization”, Biomass and Bioenergy,
2003, 25(6), 623-636.
58. Mittelbach M., Enzelsberger H.: „Transesterification of heated Rapeseed Oil for Extending
Diesel Fuel”, Journal of American Oil Chemistry, 76(5), **1999**, 545-
550.
59. Encinar, J. M., González, J. F., Rodríguez, J. J., Tejedor, A.: „Biodiesel fuels from vegetable
oils: transesterification of cynara cardunculus L. oils with ethanol”,
Energy & Fuels, **2002**, 16, 443-450.

60. G. Antolín, F. V. Tinaut, Y. Briceño, V. Castaño, C. Pérez and A. I. Ramírez:
„Optimisation of biodiesel production by sunflower oil
transesterification”, *Bioresource Technology*, **2002**, 83(2), 111-114.
61. Mittelbach, M., Trathnigg, B.: „Kinetics of alkaline catalyzed metanolysis of sunflower
oil”, *FETT Wissenschaft Technologie*, **1990**, 92 (4), 133-172.
62. Tag, A.: „Biodízel-átészterezés technológiai, energetikai, minőségi és kutatási
vonatkozásai”, I. Magyar Biodízel Konferencia, Herceghalom,
2000. május 26., Előadásgyűjtemény, 22-27.
63. Dittmar T., Dimmig T.: "Herstellung von Fettsäuremethylestern aus Rapsöl und Altfetten
im diskontinuierlichen Betrieb", *Chemie Ingenieur Technik*, **2003**,
75 (4), 595-601.
64. Vicente, G., Martínez, M., Aracil, J.: „Integrated biodiesel production: a comparison of
different homogeneous catalysts systems”, *Bioresource Technology*,
2004, 92, 297-305.
65. Dittmar T., Dimmig T.: "Herstellung von Fettsäuremethylestern aus Rapsöl und Altfetten
im kontinuierlichen Betrieb", *Chemie Ingenieur Technik*, **2003**, 75
(4) 601-608.
66. Markolwitz, M., Ruwwe, J.: „Production of biodiesel by use alkoxide catalysts”, in Bartz, W. J.
(editor): 4th International Colloquium on Fuels 2003, Technische
Akademie Esslingen, Ostfildern (Germany),(ISBN 3-924813-51-5) **2003**.
január 15-16, 137-139.
67. Alcantara, R., Amores, J., Canoira, L., Fidalgo, E., Franco, M. J., Navarro A.: „Catalytic
production of biodiesel from soy-bean oil, used frying oil and
tallow”, *Biomass and Bioenergy*, **2000**, 18(6), 515-527.
68. Gryglewicz, S.: „New Catalyst for Production of Rapeseed Oil Methyl Esters as Fuels for
Diesel Engine”, in *Proceedings of 2nd Int. Coll. on Fuels*, Editor:
Bartz, W.J., Ostfildern, 1999. január 20-21., Technische Akademie
Esslingen, **1999**, 351-356.
69. Bélafi-Bakó, K., Kovács, F., Gubicza, L., Hancsók, J.: „Enzymatic biodiesel production
from sunflower oil by *Candida Antarctica* lipase in solvent-free
system”, *Biocatalysis and Biotransformation*, **2002**, 20(6), 437-439.

70. Kovács, F., Hancsók, J., Bélafiné Bakó, K.: „Transesterification of Vegetable Oils with Enzymatic Catalysts”, in Proceedings of 4th International Colloquium on Fuels 2003, editor Bartz, W. J., Ostfildern **2003**. január 15-16., Technische Akademie Esslingen, 147-154.
71. Lakatos, G.: „Biodízel előállítása lipáz enzimmel”, diplomadolgozat, Veszprémi Egyetem, Ásványolaj- és Széntechnológiai Tanszék, **2002**.
72. Krár, M.: „Növényolaj alapú motorhajtóanyag-komponensek előállítása és vizsgálata”, diplomadolgozat, Veszprémi Egyetem, Ásványolaj- és Széntechnológiai Tanszék, **2004**.
73. Kovács, F., Hancsók, J., Jánosi, L.: „Effect of Fatty Acid Composition on the Quality Of Biodiesels”, 2nd World Conference and Technology Exhibition on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection, Róma, **2004**. május 10-14., 4 pp.
74. Kovács, F., Hancsók, J.: „A repceolajok zsírsavösszetételének hatása a biodízelek minőségére”, Műszaki Kémiai Napok'04, Kiadvány, Veszprém, **2004**. április 20-22., 282.
75. Jánosi, L., Hancsók, J., Kovács, F.: „Néhány zsírsav komponens hatása a biodízel minőségi tulajdonságaira”, MTA Agrártudományok Osztálya, Agrár-Műszaki Bizottsága, XXIX. Kutatási és Fejlesztési Tanácskozása, Gödöllő, **2005**. január 18-19.
76. Hancsók, J., Kovács, F., Krár M.: „Investigation of the production of vegetable oil derivatives with high cetan number”, 5th International Symposium on "Materials made from Renewable Resources", Németország, Erfurt, **2005**. szeptember 1-2.
77. Hancsók, J., Kovács, F., Krár M., Magyar, S., Neményi, M.: „Effect of fatty acid composition on the quality of fatty acid methyl esters in enzymatic transesterification”, Chemical Engineering Transaction, **2005**, 7, 291-295.
78. Krár, M., Hancsók, J., Kovács, F.: „Effect of fatty acid composition on performance characteristics of biodiesels”, Proceedings of 42nd International Petroleum Conference, Bratislava (Szlovák Köztársaság), **2005**. október 11-12., 7pp.

79. Kovács, F., Hancsók, J., Krár, M., Nagy, G., Neményi, M.: „Enzymatic transesterification of high quality sunflower oils”, Proceedings of 14th European Biomass Conference & Exhibition, Biomass for Energy, Industry and Climate Protection, Párizs, **2005**, október 17-21., 4pp.
80. Watanabe, Y., Shimada, Y., Sugihara, A., Noda, H., Fukuda, H., Tominaga, Y.: „Continuous production of biodiesel fuel from vegetable oil using immobilized *Candida antarctica* lipase”, *JAOCs*, **2000**, 77(4), 355-360.
81. Gandhi, N. N., Patil N. S., Sawant S. B., Joshi J. B., Wangikar, P. P., Mukesh, D.: „Lipase-Catalyzed Esterification”, *Catal.Rev.-Sci.Eng* **2000**, 42(4), 439-480.
82. Iso, M., Chen, B., Eguchi, M., Kudo, T., Shrestha, S.: „Production of biodiesel fuel from triglycerides and alcohol using immobilized lipase”, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 16, **2001**, 53-58.
83. T. Samukawa, M. Kaieda, T. Matsumoto, K. Ban, A. Kondo, Y. Shimada, H. Noda, H. Fukuda: „Pretreatment of Immobilized *Candida antarctica* Lipase for Biodiesel Fuel Production from Plant Oil”, *J. Bioscience and Bioengineering*, **2000**, 90(2), 317-324.
84. Soumanou, M.M., Bornscheuer, U.T.: „Improvement in lipase catalyzed synthesis of fatty acid methyl esters from sunflower oil”, *Enzyme and Microbial Technology*, **2003**, 33, 97-103.
85. Dossat, V., Combes, D., Marty, A.: „Lipase-catalysed transesterification of high oleic sunflower oil”, *Enzyme and Microbial Technology*, **2002**, 30(1), 90-94.
86. Köse, Ö., Tüter, M., Aksoy, H. Ayşe: „Immobilized *Candida antarctica* lipase-catalyzed alcoholysis of cotton seed oil in a solvent-free medium”, *Bioresource Technology*, **2002**, 83(2), 125-129.
87. Samukawa, T., Kaieda, M., Matsumoto, T., Ban, K., Kondo, A., Shimada, Y., Noda, H., Fukuda, H.: „Pretreatment of Immobilized *Candida antarctica* Lipase for Biodiesel Fuel Production from Plant Oil”, *J. Bioscience and Bioengineering*, **2000**, 90(2), 317-324.
88. Shimada, Y., Watanabe Y., Sugihara, A., Tominaga, Y.: „Enzymatic alcoholysis for biodiesel fuel production and application of the reaction to oil processing”, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, **2002**, 17(3-5), 133-142.

89. Shieh, C. J., Liao, H. F., Lee, C. C.: „Optimization of lipase-catalyzed biodiesel by response surface methodology”, *Bioresource Technology*, **2003**, 88(2), 103-106.
90. Shimada Y., Watabane Y., Samukawa T., Sugihara A., Noda H., Fukuda H., Tominaga Y.: „Conversion of Vegetable Oil to Biodiesel Using Immobilized *Candida antarctica* Lipase” *Journal of American Oil Chemistry*, **1999**, 76(7), 789-793.
91. Lara, P.V., Park, E. Y.: „Potential application of waste activated bleaching earth on the production of fatty acid alkyl esters using *Candida cylindracea* lipase in organic solvent system”, *Enzyme and Microbial Technology*, **2004**, 34, 270-277.
92. AL-Widyan, M.I., AL-Shyoukh, A.O.: „Experimental evaluation of the transesterification of waste palm oil into biodiesel”, *Bioresource Technology*, **2002**, 85(3), 253-256.
93. Canakci, M., Gerpen, J.V.: „Biodiesel production via acid catalysis”, *Transaction of the ASAE*, 42(5), **1999**, 1203-1210.
94. Gutsche, B.: „Technologie der Methylesterherstellung und -Anwendung für die Biodieselproduktion”, *Fett/Lipid*, **1997**, 99(12), 418-428.
95. Assmann G., Blasey G., Gutsche B., Jeromin L., Rigal J., Armengaud R., Cormary B.: „Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung niedriger Alkylester”, DE 39 32 514 A1
96. Darnoko D., Cheryan M.: „Continuous Production of palm methyl ester”, *JAOCS*, **2000**, 77(12), 1269-1272.
97. Kovács A.: *Biodízel Technológia, Nádasy Nyomda és Kiadó Kft., Balatonalmádi*, 168 oldal.
98. Hancsók J., Kovács F., Krár M.: „Production of vegetable oil fatty acid methyl esters from used frying oil by combined acidis/alkali transesterification”, *Petroleum&Coal*, **2004**, 42(3), 36-47.
99. Krisnangkura J. I., Simamaharnnop R.: „Continuous transmethylation of palm oil in an organic solvent”, *JAOCS*, **1992**, 62(9), 166-169.
100. Boocock D., Gavin B.: „Single phase process for production of fatty acid methyl esters from mixtures of triglycerides and fatty acids”, WO 01/12581 A1, **2000**.

101. Sasaki T., Suzuki T., Okada F.: „Method for preparing fatty acid esters and fuel comprising fatty acid esters”, EP 0 985 654 A1, **1999**.
102. Stavarache C., Vinatoru M., Nishimura R., Maeda Y.: „Conversion of vegetable oil to biodiesel using ultrasonic Irradation”, Chemistry Letters, **2003**, 38(8), 716-717.
103. Kusdiana D., Saka S.: „Methyl esterification of free fatty acids of rapeseed oil as treated in supercritical methanol”, J. of Chemical Engineering of Japan, **2001**, 34(3), 383-387.
104. Tsuto K., Liu G. T.: „Process for preparing alkyl esters of fatty acids from fats and oils”, EP 1 061 120 A1, **1999**.
105. Dasari M. A., Goff M. J., Suppes G. J.: „Noncatalytic alcoholysis kinetics of soybean oil”, JAOCS, **2003**, 80(2), 189-192.
106. Connemann, J.: „Biodiesel in Europe 1998”, in Proceedings of 2nd Int. Coll. on Fuels, Editor: Bartz, W.J., Ostfilden, 1999. január 20-21., Technische Akademie Esslingen, **1999**, 335-350.
107. GB 612, 667. „Improvements in or relating to Methods of Alcoholysis of Low Grade Fatty Materials”, Patent Specification, **1946**.
108. Lang X., Dalai A. K., Reaney M. J., Hertz P. B.: „Preparation and characterization of biodiesel from various bio-oils”, Bioresource Technology, **2001**, 80,53-62.
109. Bradshaw G.B.: „Preparaton of detergents”, US 2 360 844, 1941
110. Mittelbach M., Junek A. és H.: „Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung eines als Kraft- bzw. Brennstoffs geeigneten Fettsäureestergemisches” AT 386 222B, **1986**.
111. Wimmer T.: „Verfahren zur Herstellung von Fettsäureester kurzkettiger Alkohole”, AT 394 571B, **1991**.
112. Sercheli R., Vargas R. M., Schuchardt U.: „Alkylguadine-catalyzed heterogenous transesterification of soybean oil”, JAOCS, **1999**, 76 (10), 1207-1210.
113. Jeromin L., Peukert E., Wollmann G.: „Verfahren zur katalytischen Umesterung von Fettsäuren in Rohfetten und/oder – ölen”, DE 35 01 761 A1, **1985**
114. Graille J., Lozano P., Pioch D., Geneste P., Guida A.: „Ester méthyliques ou éthyliques comme carburant diesel de substitutiun”, Oléagineux, **1982**, 37(8-9), 421-424.

115. Billenstein S., Kukla B., Stühler H.: „Verfahren zur Herstellung von Fettsäureestern kurzkettiger Alkohole”, DE 34 21 217 A1, **1984**.
116. Kiehlreiber W.: „Verfahren und Vorrichtungen zur kontinuierlichen Herstellung von Fettsäureestern”, EP 0 535 290 A1, **1991**.
117. Suppes G. J., Buchwinkel K., Lucas S., Botts J. B., Mason M. H., Heppert A. J.: „Calcium carbonate catalysed alcoholysis of fats and oils”, Journal of the American Oils Chemists’ Society, **2001**, 78 (2), 139-145.
118. Hartman L.: „Methanolysis of triglycerides”, Journal of the American Oils Chemists’ Society, **1956**, 78, 129.
119. Peterson G. R. and Scarrah W. P.: „Rapeseed Oil Transesterification by Heterogeneous Catalysis”, Journal of the American Oils Chemists’ Society, **1984**, 61, 1593-1597.
120. Leclercq E., Finiels A. and Moreau C.: „Transesterification of Rapeseed Oil in the Presence of Basic Zeolites and Related Solid Catalysis”, Journal of the American Oils Chemists’ Society, **2001**, 78 (11), 1161-1165.
121. Basu H. N. and Norris M. E.: „Process for Production of Esters for Use as a Diesel Fuel Substitute Using a Non-Alkaline Catalyst”, US Patent US 5 525 126 A, **1994**.
122. Vicente G., Coteron A., Martinez M. and Aracil J.: „Application of the factorial design of experiments and response surface methodology to optimize biodiesel production”, Industrial Crops and Products, **1998**, 8, 29-35.
123. Kawahara Y. and Ono T.: „Process for producing lower alcohol esters of fatty acids”, US Patent 4 164 506, **1978**.
124. Freedman B., Butterfield R.O. and Pryde E. H.: „Transesterification kinetics of soybean oil”, Journal of the American Oils Chemists’ Society, **1986**, 63, 1375-1380.
125. Demmering G., Pelzer C. and Friesenhagen: „Method of producing lower-alkyl esters of fatty acids”, International Patent, WO 95/13343 A1, **1994**.
126. Tanaka Y., Ichikawa C., Okabe A., Ando S.: „Verfahren zur Herstellung niedere Fettsäurealkylester”, DE 30 20 612 A1, **1980**.

127. Nye M. J., Williamson T. W., Deshpande S., Schrader J. H., Snively W. H., Yurkewich T. P., French C. L.: „Conversion of used frying oil to diesel fuel by transesterification: Preliminary tests”, JAOCS, **1983**, 60(8), 1598-1601.
128. Peter S., Ganswindt R., Weidner E.: „Verfahren zur Herstellung von Fettsäureestern”, DE 196 38 460 A1, **1996**.
129. Stern R., Pateau P. and Guibet J. C.: „Procédé de fabrication d'une composition d'esters d'acide gras utilisables comme carburant de substitution du gazole avec de l'alcool éthylique hydraté et composition d'esters ainsi formes”, French Patent, FR 2 577 569 A1, **1985**
130. Lepper H. and Friesenhagen L.: „Verfahren zur Herstellung von Fettsäureestern kurzkettiger aliphatischer Alkohole aus freie Fettsäuren enthaltenden Fetten und/oder Ölen”, European Patent, EP 0 127 104 A1, **1984**.
131. Dimming T., Radig W., Haupt J., and Dittmar T.: „Verfahren zur Herstellung von Fettsäuremethylestern aus Triglyceriden und Fettsäuren”, German Patent, DE 199 08 978 A1, **1999**.
132. AOCS official method Ce-2-66, Revised 1969, REapproved 1989, Champaign: American Oil Chemists' Society, **1989**.
133. Coteron A., Vicente G., Martinez M. and Aracil J.: „Biodiesel production from vegetable oils. Influence of catalysts and operating conditions”, Recent Research Developments in Oil Chemistry, **1997**, 1, 109-114.
134. Center A., Johnson E., Nady C., Wood C. and Fleisher C.: „Continuous Transesterification Process”, International Patent, WO 03/087279 A2, **2003**.
135. Jeromin L., Peukert E., and Wollmann G.: „Verfahren zur Vorveresterung freier Fettsäure in Rohfetten und/or -ölen”, German Patent DE 35 01 761 A1 **1985**.
136. Kaita J., Mimura T., Fukuoka N., Hattori Y.: „Catalyst for transesterification”, US Patent, US 6 407 269 B2, **2001**.
137. Hofmann P.: „Verfahren zur Herstellung von Carbonsäurealkylestern, insbesondere Fettsäurealkylestern, und deren Verwendung als Dieselmotortreibstoff”, European Patent, EP 0 198 243 A2, **1986**.
138. Hirano T. and Tsuto K.: „Method of producing fatty acid lower alkyl esters from fat and oil”, US Patent. 6 090 959 A, **1998**.

139. Tateno T. and Sasaki T.: „Process for producing fatty acid esters and fuels comprising fatty acid esters”, European Patent, EP 1 126 011 A2, **2001**.
140. Hillion G., Delfort B., Pennec D., Bournay L. and Chodorge J.-A.: „Biodiesel production by a continuous process using a heterogeneous catalyst.”, Preprints of Symposia-American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry, **2003**, 48 (2), 636-638.
141. Peter S., Drescher und Weidner E.: „Verfahren zur Reinigung von Fetten und Ölen tierischen oder vegetabilischen Ursprungs”, German Patent, DE 196 38 459 A1, **1996**.
142. Büttgen K.-H., Lindemann M., Kubersky H. P. and Falowski J.: „Verfahren zur Herstellung von Fettsäuremethylestern”, German Patent, DE 199 49 718 A1, **1999**.
143. Peter S., Ganswindt R., Neuner H.-P. and Weidner E.: „Alcoholysis of triacylglycerols by heterogeneous catalysis”, European Journal of Lipid Science Technology, **2002**, 104, 324-330.
144. Hoang L. C., Barbault J., Prunet R. and Desbordes P.: „Procédé de transestérification catalytique de corps gras d'origine végétale ou animale et procédé de récupération des produits obtenus”, French Patent, Fr 2 698 101 A1, **1992**.
145. Stern R., Hillion G. and Rouxel J. J.: „Process for producing esters fatty substances and the high purity esters produced”, European Patent, EP 0 924 185 A1, **1998**.
146. Bayence C. R., Hinnekens H. and Martens J.: „Esterification process”, European Patent, EP 0 623 581 A2, **1994**.
147. Nelson L.A., Foglia T. A. and Marmer W.N.: „Lipase-Catalysed Production of Biodiesel”, Journal of the American Oil Chemists' Society, **1996**, 73 (8), 1191-1195.
148. Samukawa T., Kaieda M., Matsumoto T., Ban K., Kondo A., Shimada Y., Noda H. and Fukuda H.: „Pretreatment of Immobilized *Candida antartica* Lipase for Biodiesel Fuel Production from Plant Oil”, Journal of Bioscience and Bioengineering, **2000**, 90 (2), 180-183.

149. Steinke G., Kirchhoff R. and Mukherjee K. D.: „Lipase-Catalysed Alcoholysis of Crambe Oil and Camelina Oil for Preparation of Long-Chain Esters”, Journal of the American Oil Chemists’ Society, **2000**, 77 (4), 361-366.
150. Watanabe Y., Shimada Y., Sugihara A. and Tominaga Y.: „Enzymatic Conversion of Waste Edible Oil to Biodiesel Fuel in a Fixed-Bed Bioreactor”, Journal of the American Chemists’ Society, **2001**, 78 (7), 703-707.
151. Köse Ö., Tüter M. and Aksoy H.A.: „Immobilized *Candida antarctica* lipase-catalyzed alcoholysis of cotton seed oil in a solvent-free medium”, Bioresource Technology, **2002**, 83, 125-129.
152. Xu Y., Du W., Liu D., Zeng J.: „A novel enzymatic route for biodiesel production from renewable oils in a solvent-free medium”, Biotechnology Letters, **2003**, 25, 1239-1241.
153. Choo Y. M. and Ong S. H.: „Transesterification of fats and oils” British Patent, GB 2 188 057 A, **1986**.
154. Linko Y. Y., Lämsä M., Huhtala A. and Linko P.: „Lipase-Catalyzed transesterification of Rapeseed Oil and 2-Ethyl-1-Hexanol”, Journal of the American Oil Chemists’ Society, **1994**, 71 (12), 1411-1414.
155. Mittelbach M.: „Lipase Catalyzed Alcoholysis of Sunflower Oil”, Journal of the American Oil Chemists’ Society, **1990**, 67 (3), 168-170.
156. Shah S., Sharma S. and Gupta M. N.: „Biodiesel Preparation by Lipase-catalyzed Transesterification of Jatropha Oil”, Energy & Fuels, **2004**, 18, 154-159.
157. Kamini N. R., and Iefuji H.: „lipase catalyzed methanolysis of vegetable oils in aqueous medium by *Chryptococcus* spp. S-2”, Process Biochemistry , **2001**, 37, 405-410.
158. Selmi B. and Thomas D.: „Immobilized Lipase-Catalyzed Ethanolysis of Subflower Oil in Solvent-Free Medium”, Journal of the American Oil Chemists’ Society, **1998**, 75 (6), 691-695.

159. De Oliveira D., Di Luccio M., Faccio C., Dalla Rosa C., Bender J. P., Lipke N., Menoncin S., Amroginski C. and De Oliveira J. V.: „Optimization of enzymatic production of biodiesel from castor oil in organic solvent medium” *Applied Biochemistry and Biotechnology*, **2004**, 113-116, 771-780.
160. Wu W. H., Foglia T. A., Marmer W. N. and Phillips J. G.: „Optimizing Production of Ethyl Esters of Grease Using 95% Ethanol by Response Surface Methodology”, *Journal of the American Oil Chemists’ Society*, **1999**, 76 (4), 517-521.
161. Abigor R. D., Uadia P. O., Foglia T. A., Haas M. J., Jones K. C., Okpefa E., Obibuzor J. U. and Bafor M. E.: „Lipase-catalyzed production of biodiesel fuel from some Nigerian lauric oils”, *Biochemical Society Transactions*, **2000**, 28 (6), 979-981.
162. Kaieda M., Samukawa T., Kondo A. and Fukuda H.: „Effect of Methanol and Water Contents on Production of Biodiesel Fuel from Plant Oil Catalyzed by Various Lipases in a Solvent –Free System” *Journal of Bioscience and Bioengineering*, **2001**, 91 (1), 12-15.
163. Hsu A.-F., Jones K., Marmer W. N. and Foglia T. A.: „Production of Alkyl Esters from Tallow and Grease Using Lipase Immobilized in a phyllosilicate Sol-Gel”, *Journal of the American Oil Chemists’ Society*, **2001**, 78 (6), 585-588.
164. Haraldsson G. G., Kristinsson B., Sigurdardottir R., Gudmundsson G. G. and Brevik H.: „The Preparation of Concentrates of Eicosapentaenoic Acid and Docosahexaenoic Acid by Lipase-Catalyzed Transesterification of Fish Oil with Ethanol”, *Journal of the American Oil Chemists’ Society*, **1997**, 74 (11), 1419-1424.
165. Iso M., Chen B., Eguchi M., Kudo T. and Shrestha: „Production of biodiesel fuel from triglycerides and alcohol using immobilized lipase”, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, **2001**, 16, 53-58.
166. Soumanou M. M. and Bornscheuer U. T.: „Improvement in lipase-catalyzed synthesis of fatty acid methyl esters from sunflower oil”, *Enzyme and Microbial Technology*, **2003**, 33, 97-103.

167. Kaieda M., Samukawa T., Matsumoto T., Ban K., Kondo A., Shimada Y., Noda H., Nomoto F., Ohtsuka K., Izumoto E. and Fukuda H.: „Biodiesel Fuel Production from Plant Oil Catalyzed by *Rhizopus oryzae* Lipas in a Water-Containing System without an Organic Solvent” *Journal of Bioscience and Bioengineering*, **1999**, 88 (6), 627-631.
168. Ban K., Kaieda T., Matsumoto T., Kondo A. and Fukuda H.: Whole cell biocatalyst for biodiesel fuel production utilizing *Rhizopus oryzae* cells immobilized within biomass support particles” , *Biochemical Engineering Journal*, **2001**, 8, 39-43.
169. Matsumoto T., Takahashi S., Kaieda M., Ueda M., Tanaka A., Fukuda H. and Kondo A.: „Yeast whole-cell biocatalyst constructed by intracellular overproduction of *Rhizopus oryzae* lipase is applicable to biodiesel fuel production” *Appl., microbiol., Biotechnol.*, **2001**, 57, 515-520.
170. Hsu A.-F., Jones K., Marmer W. N. and Foglia T. A.: „Immobilized lipase-catalysed production of alkyl esters of restaurant grease as biodiesel.”, *Appl., Biochem.*, **2002**, 36, 181-186.
171. Xu Y., Du W., Zeng J. and Liu D.: „Conversion of Soybean Oil to Biodiesel Fuel Using Lipozyme TL IM in a Solvent-free Medium”, *Biocatalysis and Biotransformation*, **2004**, 22 (1), 45-48.
172. Kovács, F., Hancsók, J., Szirmai, L.: „Comparison of Biodiesel Processes”, *Interfaces 2002*, Budapest, **2002**. szeptember 19-20., 111-116.
173. Kovács, F., Hancsók, J.: „Biodízel motorhajtóanyagok előállítása és vizsgálata”, MTA Kémiai Kutatóközpont-VIKKK Workshop, Budapest, **2004**. május 20.
174. Hancsók, J., Kovács, F., Varga, Z., Szirmai, L.: „Investigation of Biodiesel Fuels”, 40th International Petroleum Conference, Bratislava (Szlovák Köztársaság), **2001**. szeptember 17–19, Proceedings, 5 pp.
175. Kovács, F., Hancsók, J., Tolvaj, K., Juhász, M., Barabás, M., Lenti M.: „Investigation of detectability of RME in winter grade diesel fuels”, 41th International Petroleum Conference, Bratislava, (Szlovák Köztársaság), **2003**. október 6-8., Proceedings, B-PO-22, 8 pp.

176. Hancsók, J., Kovács, F., Krár, M., Magyar, S., Recseg, K., Czuppon T.: „Correlation between fatty acid composition and cold filter plugging point of biodiesels”, Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem., 2005, 50 (2), 793-796.
177. Hancsók, J., Kovács, F.: „Options of biodiesel upgrading”, 4th International Symposium „Materials from Renewable Resources”, Erfurt, **2003.** szeptember 11-12.

MELLÉKLETEK

1. MELLÉKLET

Gépjármű-hajtóanyagok. Dízelgázolaj. Követelmények és vizsgálati módszerek

(MSZ EN 590:2004); 2005. január 01.-től

Jellemzők	Mérték- egység	Követelmények		Vizsgálati módszer
		legalább	legfeljebb	
Cetánszám		51,0		MSZ EN ISO 5165
Cetánindex		46,0		MSZ EN ISO 4264
Sűrűség 15°C-on	kg/m ³	820	845	MSZ EN ISO 3675 MSZ EN ISO 12185
Többgyűrűs szénhidrogének	%(m/m)	-	11	MSZ EN 12916
Kéntartalom	mg/kg	–	50,0	MSZ EN ISO 20846 MSZ EN ISO 20884
			10,0	MSZ EN ISO 20846 MSZ EN ISO 20884
Lobbanáspont	°C	55 felett	–	MSZ EN ISO 2719
Kokszosodási maradék (10%-os lepárlási maradékból)	% (m/m)	–	0,30	MSZ EN ISO 10370
Hamutartalom	% (m/m)		0,01	MSZ EN ISO 6245
Víztartalom	mg/kg	–	200	MSZ EN ISO 12937
Összes szennyeződés	mg/kg	–	24	MSZ EN 12662
Rézlemez-korrózió (3 óra, 50°C)	fokozat	1. osztály		MSZ EN ISO 2160
Oxidációs stabilitás,	g/cm ³	–	25	MSZ EN ISO 12205
Kenőképeség, a korrigált kopási bemaródás átmérője (wsd 1,4) 60°C-on	µm	–	460	MSZ EN ISO 12156-1
Kinematikai viszkozitás 40°C-on	mm ² /s	2,00	4,50	MSZ EN ISO 3104
Desztilláció				
250°C-nál átdestillált	% (v/v)	85	<65	MSZ EN ISO 3405
350°C-nál átdestillált	% (v/v)			
95% (v/v) átdestillált hőmérséklete	°C		360	
Zsír-sav-metil-észter (FAME) tartalom	% (v/v)	–	5	MSZ EN 14078
Hidegszűrhetőségi határhőmérséklet, CFPP	°C		-20	MSZ EN 116

2. MELLÉKLET

Diesel-motorok növényolaj-zsírsav-metilészter (NOME) hajtóanyagai,
követelmények és vizsgálati módszerek MSZ EN 14214:2004

Jellemzők	Mérték- egység	Követelmények		Vizsgálati módszer
		legalább	legfeljebb	
Észtartalom	% (m/m)	96,5		MSZ EN 14103
Sűrűség 15°C-on	g/cm ³	0,860	0,900	MSZ EN ISO 3675 MSZ EN ISO 12185
Kinematikai viszkozitás 40°C-on	mm ² /s	3,50	5,00	MSZ EN ISO 3104
Lobbanáspont	°C	120	–	MSZ EN ISO 3679
Kéntartalom	mg/kg	–	10,0	MSZ EN ISO 20846 MSZ EN ISO 20884
Kokszosodási maradék (10%-os lepárlási maradékból)	% (m/m)	–	0,30	MSZ EN ISO 10370
Cetánszám		51,0		MSZ EN ISO 5165
Szulfáthamu tartalom	% (m/m)	–	0,02	ISO 3987
Víztartalom	mg/kg	–	500	MSZ EN ISO 12937
Összes szennyeződés	mg/kg	–	24	MSZ EN 12662
Rézlemez-korrózió (3 óra, 50°C)	fokozat	1. osztály		MSZ EN ISO 2160
Oxidációs stabilitás, 110°C	óra	6,0	–	MSZ EN 14112
Savszám	mg KOH/g		0,50	MSZ EN 14104
Jódszám	g I ₂ / 100 g		120	MSZ EN 14111
Linolénsav-metilészter	% (m/m)		12,0	MSZ EN 14103
Politelítetlen-metilészter (≥4 kettős kötés)	% (m/m)		1	nincs mérési módszer
Metanoltartalom	% (m/m)		0,20	MSZ EN 14110
Monoglicerid-tartalom	% (m/m)		0,80	MSZ EN 14105
Diglicerid-tartalom	% (m/m)		0,20	MSZ EN 14105
Triglicerid-tartalom	% (m/m)		0,20	MSZ EN 14105
Szabad glicerintartalom	% (m/m)		0,02	MSZ EN 14105 MSZ EN 14106
Összes glicerintartalom	% (m/m)		0,25	MSZ EN 14105
I. fémcsoport (Na+K)	mg/kg		5,0	MSZ EN 14108
II. fémcsoport (Ca+Mg)	mg/kg		5,0	MSZ EN 14109 MSZ EN 14538
Foszfortartalom	mg/kg		10,0	MSZ EN 14107
Hidegszűrhetőségi határhőmérséklet, CPFF	°C		-20	MSZ EN 116

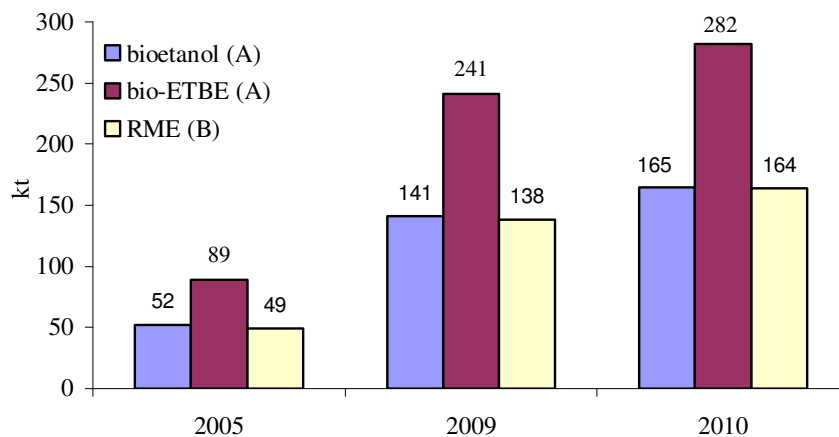
3. MELLÉKLET

Tüzelőolajok. Zsírsav-metilészter (FAME),

követelmények és vizsgálati módszerek MSZ EN 14213:2004

Jellemzők	Mérték- egység	Követelmények		Vizsgálati módszer
		legalább	legfeljebb	
Észtartalom	% (m/m)	96,5		MSZ EN 14103
Sűrűség 15°C-on	g/cm ³	0,860	0,900	MSZ EN ISO 3675 MSZ EN ISO 12185
Kinematikai viszkozitás 40°C-on	mm ² /s	3,50	5,00	MSZ EN ISO 3104
Lobbanáspont	°C	120	–	MSZ EN ISO 3679
Kéntartalom	mg/kg	–	10,0	MSZ EN ISO 20846 MSZ EN ISO 20884
Kokszosodási maradék (10%-os lepárlási maradékból)	% (m/m)	–	0,30	MSZ EN ISO 10370
Szulfáthamu tartalom	% (m/m)	–	0,02	ISO 3987
Víztartalom	mg/kg	–	500	MSZ EN ISO 12937
Összes szennyeződés	mg/kg	–	24	MSZ EN 12662
Oxidációs stabilitás, 110°C	óra	4,0	–	MSZ EN 14112
Savszám	mg KOH/g		0,50	MSZ EN 14104
Jódszám	g I ₂ / 100 g		130	MSZ EN 14111
Linolénsav-metilészter	% (m/m)		12,0	MSZ EN 14103
Politelítetlen-metilészter (≥4 kettős kötés)	% (m/m)		1	nincs mérési módszer
Metanoltartalom	% (m/m)		0,20	MSZ EN 14110
Monoglicerid-tartalom	% (m/m)		0,80	MSZ EN 14105
Diglicerid-tartalom	% (m/m)		0,20	MSZ EN 14105
Triglicerid-tartalom	% (m/m)		0,20	MSZ EN 14105
Szabad glicerintartalom	% (m/m)		0,02	MSZ EN 14105 MSZ EN 14106
Hidegszűrhetőségi határhőmérséklet (CFPP),	°C		-20	EN 116
Folyáspont	°C		0	ISO 3016
Fűtőérték (számított)	MJ/kg	35		DIN 51900 DIN 51900-1 DIN 51900-2 DIN 51900-3

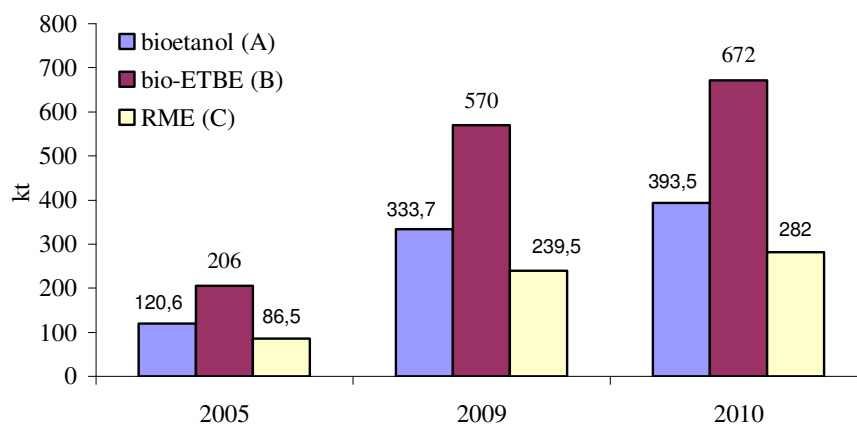
4. MELLÉKLET



(A) felhasznált motorbenzin energiatartalmára vonatkoztatva

(B) felhasznált dízelgázolaj energiatartalmára vonatkoztatva

Az EU tervezett biohajtóanyag direktívájának hatása Magyarországon I.



(A) bioetanol, összes felhasznált motorhajtóanyag energiatartalmára vonatkoztatva

(B) bio-ETBE, összes felhasznált motorhajtóanyag energiatartalmára vonatkoztatva

(C) RME, összes felhasznált motorhajtóanyag energiatartalmára vonatkoztatva

Az EU tervezett biohajtóanyag direktívájának hatása Magyarországon II.

5. MELLÉKLET

Növényolajok átészterezésére javasolt (kipróbált) homogenizált lúg (alkáli) katalizátorok alkalmazási körülményeik és a termékek monoészter hozama

Katalizátor típus	Példa	Műveleti paraméterek	Olajok és zsírok	Alkoholok	Mono-észter-hozam, %	Hivatkozások
Alkáli-fémek (alkoholban oldva)	Fém nátrium	alkohol:olaj=2-4:1 (mol/mol) T=65-70°C	előészterezett használt olajok	metanol	–	[107] (szappanokra)
		alkohol:olaj= 6:1 (mol/mol) T=72°C (2-propanol), t=3h T=105°C (1-butanol), t=3h 0,2% katalizátor (olaj tömegére vonatkoztatva)	lenmag olaj	2-propanol, 1-butanol	87 96	[108] (biodízelre)
Alkáli-fém- metalalkilátok és hidroxidok	CH ₃ ONa, CH ₃ OK, KOH, NaOH, LiOH	alkohol:olaj= 3-5:1 (mol/mol) T=20-100°C 0,1-0,5% katalizátor (olaj tömegére vonatkoztatva)	vízmentes olajok és zsírok	metanol, abszolút etanol	98 –	[109] (szappanokra)
	KOH	alkohol:olaj= 3:1 (mol/mol) T=20°C, t=2h 1,3-1,7% katalizátor (olaj tömegére vonatkoztatva)	növényolajok, használt sütőolajok és állati zsírok	metanol	–	[110] (biodízelre)
Vizes alkáli-fém hidroxid oldatok	40-55% NaOH vagy KOH	alkohol:olaj=3-9:1 (mol/mol) környezeti hőmérséklet és nyomás	használt olajok 20% szabadzsírsav- tartalomig	metanol 90% etanol	–	[111]
Erős szerves bázisok (alkilguanidinek)	TBD (1,5,7 triazabiciklo [4.4.0] dec 5-én) TCG (1,2,3 triciklohexil guanidin)	alkohol:olaj=2,3:1 (mol/mol) T=70°C, t=1h 5 mol% katalizátor	repceolaj	metanol	>99 >97	[112]

5. MELLÉKLET

Növényolajok átészterezésére javasolt (kipróbált) heterogén lúg (alkáli) katalizátorok alkalmazási körülményeik és a termékek monoészter hozama

Katalizátor típus	Példa	Műveleti paraméterek	Olajok és zsírok	Alkoholok	Mono-észter-hozam, %	Hivatkozások
Alkálifém karbonátok és hidrogén-karbonátok	Na_2CO_3 , NaHCO_3 , K_2CO_3 , KHCO_3	alkohol:olaj=3-9:1 (mol/mol) $T=65-70^\circ\text{C}$, többlépcsős reakció	vízmentes és savmentesített olajok	metanol	–	[113]
Alkálifém-oxidok	K_2O (elégetett olajos mag maradékából előállítva)	–	kókuszolaj, pálmaolaj	metanol absz. etanol	>95 >90	[114]
Karboxilsavak alkálifémsói	Cs-laurát	Magas hőmérséklet (240°C), Nyomás 5 barig $T=5,75\text{h}$, folyamatos eljárás	nyers (finomítatlan), magas szabadzsírsav-tartalmú faggyús olajok is	metanol	>98	[115]
Alkáli földfém-alkoholátok	Alkáli/alkáli földfém oxidok és alkoholátok elegyei	alkohol:olaj=4:1 (mol/mol) $T=65-70^\circ\text{C}$, 1-2% katalizátor (növényolaj tömegére vonatkoztatva) folyamatos eljárás	magas víztartalmú használtolajok is	metanol	–	[116]
Alkáliföldfém karbonátok	CaCO_3	alkohol:olaj=19:1 (mol/mol) $T=240-260^\circ\text{C}$, $t=18\text{ min}$ állóágyas technológia Szójaolaj-metilészter oldószerrel	szójaolaj	etanol etanol	<5 >95	[117]
Alkáliföldfém oxidok	CaO , SrO , BaO CaO.MgO	$T=65^\circ\text{C}$, $t=8\text{ h}$ alkohol:olaj=6:1 (mol/mol) $T=60^\circ\text{C}$, $t=12\text{ h}$	kókuszolaj, lenmagolaj repceolaj	metanol metanol	– –	[118] [119]

5. MELLÉKLET

Növényolajok átészterezésére javasolt (kipróbált) heterogén lúg (alkáli) katalizátorok alkalmazási körülményeik és a termékek monoészter hozama (folytatás)

Katalizátor típus	Példa	Műveleti paraméterek	Olajok és zsírok	Alkoholok	Mono-észter-hozam, %	Hivatkozások
Alkáli földfém hidroxidok	Ba(OH) ₂	alkohol:olaj=6:1 (mol/mol) T=65°C, t=1 h 1 % katalizátor (növényolaj tömegére vonatkoztatva)	repceolaj	metanol	96	[120]
Karboxilsavak alkáli földfém sói	Ca- és Ba-acetát	alkohol:olaj=9-12:1 (mol/mol) magas hőmérséklet (250°C), nagy nyomás (>28 bar), t=3h 0,5-1 % katalizátor (növényolaj tömegére vonatkoztatva)	nagy szabadzsírsav-tartalmú zsírok is	metanol absz. etanol	96 –	[121]
Erős anioncserélő gyanták	Amberlyst A26, A27	alkohol:olaj=6:1 (mol/mol) T=60°C, t=8 h egy lépéses szakaszos eljárás	napraforgó olaj	metanol	0,4-0,7	[122]

5. MELLÉKLET

Növényolajok átszterezésére javasolt (kipróbált) homogén sav katalizátorok alkalmazási körülményeik és a termékek monoészter hozama

Katalizátor típus	Példa	Műveleti paraméterek	Olajok és zsírok	Alkoholok	Mono-észter-hozam, %	Hivatkozások
Ásványi savak	H ₂ SO ₄	alkohol:olaj=1:1 (mol/mol) T=65-70°C, t=3 h Előszterező lépés	nagy szabadzsírsav-tartalmú olajok	vizes etanol	–	[107] (szappanokra)
	H ₂ SO ₄	alkohol:olaj=5,5-8,25:1 (mol/mol) T=65-70°C Előszterező lépés		metanol	–	[123]
	H ₂ SO ₄	alkohol:olaj=30:1 (mol/mol) T=65°C, t=50 h (metanol) T=78°C, t=18 h (etanol) T=117°C, t=3 h (1-butanol) Átszterező és észterező eljárás		metanol absz. etanol 1-butanol	99 99 99	[124]
	H ₃ PO ₄	alkohol:olaj=20:1 (mol/mol) T=200-250°C, p=50-80bar, Teljes reakcióidő 27 h Második lépés egy kétlépéses eljárásban		metanol	–	[125]

5. MELLÉKLET

Növényolajok átszterezésére javasolt (kipróbált) homogén sav katalizátorok alkalmazási körülményeik és a termékek monoészter hozama (folytatás)

Katalizátor típus	Példa	Műveleti paraméterek	Olajok és zsírok	Alkoholok	Mono- észter- hozam, %	Hivatkozások
Alifás és aromás szulfonsavak	p-toluol-, xilol- és benzol- szulfonsav (+H ₂ SO ₄)	alkohol:olaj=3-7,5:1 (mol/mol) T=80-130°C, Előészterező lépés	nagy szabadzsírsav- tartalmú olajok	vizes etanol	90,5 (teljes eljárás)	[129]
	C10-C12 alkil- benzol- szulfonsav, metán szulfonsav	alkohol:olaj=3,5-7:1 (mol/mol) T=50-100°C,		metanol	97 (teljes eljárás)	[130]
	xilolszulfonsav	Előészterező lépés T=75-80°C, Folyamatos 3-lépéses reakció		metanol	–	[131]
	BF ₃ (+NaOH)					[132]
Lewis savak és más halogenidek	SnCl ₂	alkohol:olaj=6:1 (mol/mol) T=60°C, t=8 h	napraforgóolaj	metanol	–	[133]
	AlCl ₃ , FeCl ₃ , CoCl ₂				–	
	InI ₃	T=80-180°C, nyomás max. 30 bar	növényolajok	metanol	–	[134]

5. MELLÉKLET

Növényolajok átészterezésére javasolt (kipróbált) heterogén sav katalizátorok alkalmazási körülményeik és a termékek monoészter hozama

Katalizátor típus	Példa	Műveleti paraméterek	Olajok és zsírok	Alkoholok	Mono-észter-hozam, %	Hivatkozások
Erős kationcserélő gyanták	Lewatit SPC 118BG	T=55-65°C, nyomás max. 5 bar Folyamatos előészterező lépés	nagy szabadzsírsav-tartalmú olajok is	metanol	–	[135]
	Amberlyst 15	alkohol:olaj=6:1 (mol/mol) T=60°C, t=8 h	napraforgóolaj	metanol	0,7	[122]
Fémfoszfátok	Alumínium, gallium vagy vas (III) orto-foszfátjai	alkohol:olaj=5,5:1 (mol/mol) T=200°C, t=5 h	pálmamag olaj	metanol	>50	[136]

5. MELLÉKLET

Növényolajok átészterezésére javasolt (kipróbált) heterogén átmenetifém katalizátorok alkalmazási körülményeik és a termékek monoészter hozama

Katalizátor típus	Példa	Műveleti paraméterek	Olajok és zsírok	Alkoholok	Mono-észter-hozam, %	Hivatkozások
Átmenetifém oxidok, hidroxidok és karbonátok	Fe_2O_3 (+ Al_2O_3)	alkohol:olaj=6-30:1 (mol/mol) magas hőmérséklet (210-280°C), nagy nyomás (max. 150 bar) folyamatos eljárás	nagy szabadzsírsav-tartalmú olajok is	metanol	>95	[137]
	Vas oxidok (Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeOOH) vagy zirkónium-oxid (ZrO_2) (+K és Ca promotor)	alkohol:olaj=3-5,5:1 (mol/mol) T=55-65°C, t=1 h Fixágyas, folytonos eljárás	savtalanított és szárfított használt olaj	metanol	>30	[138]
	nikkel vegyületek (NiO , Ni_2O_3 , NiCO_3 , $\text{Ni}(\text{OH})_2$)	alkohol:olaj=39:1 (mol/mol) szuperkritikus metanolban (T=260-400°C)	finomítatlan növényolajok és használtolajok is	metanol	>95	[139]
	Cink-oxid (+ Al_2O_3)	–	–	–	–	[140]
	Zn- és Cd-arginát	alkohol:olaj=6:1 (mol/mol) T=65°C, t=3 h alkohol:olaj=3:1 (mol/mol) T=135°C, t=3 h	savtalanított pálmaolaj	metanol etanol	69 >50	[141]
Aminosavak átmenetifém-sói	Zn-arginát csapadék szilícium hordozón	alkohol:olaj=6:1 (mol/mol) T=125°C, p=5 bar t=20 min Két lépéses szakaszos vagy folyamatos eljárás	napraforgóolaj	metanol	80	

5. MELLÉKLET

Növényolajok átészterezésére javasolt (kipróbált) heterogén átmenetifém katalizátorok alkalmazási körülményeik és a termékek monoészter hozama (folytatás)

Katalizátor típus	Példa	Műveleti paraméterek	Olajok és zsírok	Alkoholok	Mono-észter-hozam, %	Hivatkozások
Zsírsavak átmenetifémssói	Zn- és Mn-palmitát és sztearát	nagy és alacsony nyomású technológiák kombinációja; nagy nyomású lépés: T=150-250°C, p=5-150 bar alkohol:olaj=1,5-2,5:1 (mol/mol)	nagy szabadzsírsav-tartalmú olajok is	metanol	>92	[142]
Alkilbenzol szulfonsavak és alkán szulfonsavak átmenetifémssói	Zn-dodecil-benzol-szulfonát; Ti, Cr, Co vagy Cd hasonló vegyületei	Magas hőmérséklet (240°C) Nyomás max. 5 bar t=5,75h folyamatos eljárás	finomítatlan, nagy szabadzsírsav-tartalmú olajok is	metanol	96	[143]

5. MELLÉKLET

Növényolajok áteszterezésére javasolt (kipróbált) szilícium katalizátorok alkalmazási körülményeik és a termékek monoészter hozama

Katalizátor típus	Példa	Műveleti paraméterek	Olajok és zsírok	Alkoholok	Mono-észter-hozam, %	Hivatkozások
Szilícium és agyagásványok	Na-/K-szilikátok	alkohol:olaj=5,5-14:1 (mol/mol) T=65°C, t=1 h	szárfított olajok és zsírok	metanol	–	[144]
	Zn-, Ti- vagy Sn-szilikát vagy alumínát	alkohol:olaj=9-54:1 (mol/mol) T=220-250°C, p=40-100 bar	használt olajok is	metanol	>92	[145]
Zeolit katalizátorok	Titánium bázisú zeolitok (ETS-4, ETS-10)	alkohol:olaj=18,5:1 (mol/mol) T=220°C, p=18 bar	szójaolaj	metanol	88	[146]
	Cs-ra cerél NaX-faujasit	alkohol:olaj=275:1 (mol/mol) T=65°C, t=22 h 40% katalizátor (olaj tömegére vonatkoztatva)	repeolaj	metanol	88	[120]

5. MELLÉKLET

Növényolajok átészterezésére javasolt (kipróbált) enzimmkatalizátorok alkalmazási körülményeik és a termékek monoészter hozama

Enzimmkészítés	Olajok és zsírok	Alkoholok	Oldószer	Mono- észter- hozam, %	Műveleti paraméterek	Hivatkozások
Candida antarctica, lipáz, immobilizált (SP 435)	faggyú	2-propanol 2-butanol	nincs nincs	90,3 96,4	T=45°C, t=16 h, 25% enzimmkatalizátor (faggyú tömegére vonatkoztatva), alkohol:triglicerid molarány=3:1 egylépéses szakaszos eljárás	[147]
Candida antarctica, lipáz, immobilizált (Novozym 435)	szója olaj	metanol	nincs	>97	T=30°C, t=3,5 h, 4% enzimmkatalizátor (növényolaj tömegére vonatkoztatva), alkohol:triglicerid molarány=3:1 háromlépéses szakaszos eljárás	[148]
Candida antarctica, lipáz, immobilizált (Novozym 435)	káposzta gomborka olaj	oleil alkohol	nincs	95	T=60°C, t=24 h, 5% enzimmkatalizátor (növényolaj tömegére vonatkoztatva), alkohol:triglicerid molarány=3:1 egylépéses szakaszos eljárás	[149]
		káposzta gomborka alkoholok	nincs	65-70		
		1-oktanol	nincs	80-90		
Candida antarctica, lipáz, immobilizált (Novozym 435)	repce és szója olaj használt sütőolaj	metanol	nincs	95,9-97,9	T=30°C, t=50 h (szakaszos eljárás), 4% enzimmkatalizátor (növényolaj tömegére vonatkoztatva) (szakaszos), teljes alkohol:triglicerid molarány=3:1 háromlépéses átalamlásos vagy szakaszos eljárás	[150]
				90,4-92,7		
Candida antarctica, lipáz, immobilizált (Novozym 435)	napraforgó olaj	metanol	nincs	98-99	T=50°C, t=16 h, 12% enzimmkatalizátor (növényolaj tömegére vonatkoztatva), alkohol:triglicerid molarány=4:1 egylépéses szakaszos eljárás	[69]

5. MELLÉKLET

Növényolajok átészterezésére javasolt (kipróbált) enzimmkatalizátorok alkalmazási körülményeik és a termékek monoészter hozama (folytatás I.)

Enzimesztítés	Olajok és zsírok	Alkoholok	Oldószer	Mono-észter-hozam, %	Műveleti paraméterek	Hivatkozások
Candida antarctica, lipáz, immobilizált (Novozym 435)	gyapot-magolaj	metanol izo-amilalkohol	nincs nincs	91,5 94	T=50°C, t=7 h, 30% enzimmkatalizátor (növényolaj tömegére vonatkoztatva), alkohol:triglicerid molarány=4:1 egy lépéses szakaszos eljárás	[151]
Candida antarctica, lipáz, immobilizált (Novozym 435)	szója olaj	acil akceptor: metanol helyettesítő metilacetát	nincs	92	T=40°C, t=10 h, 30% enzimmkatalizátor (növényolaj tömegére vonatkoztatva), metilacetát:triglicerid molarány=12:1 egy lépéses szakaszos eljárás	[152]
Candida cylindracea lipáz, savazott magnézium-szilikát hordozón immobilizált	különböző állati és növényim olajok (különösen pálma és pálmamag olaj)	metanol absz. etanol izopropanol 1-butanol	petroléter	90-99	T=28-30°C, t=20 h, 50% enzimmkatalizátor (növényolaj tömegére vonatkoztatva), alkohol:triglicerid molarány=9:1 egy lépéses szakaszos eljárás	[153]
Candida cylindracea lipáz	hulladék derítőföld- del kezelt pálmaolaj	metanol etanol 1-propanol 1-butanol	hexán	83 90 92 96,4	T=30°C, t=8 h, alkohol:triglicerid molarány=4:1 egy lépéses szakaszos eljárás	[91]
Candida rugosa lipáz, nem immobilizált	repceolaj	2-etil-1-hexanol	nincs	97	T=37-55°C, t=1 h, 15% enzimmkatalizátor (növényolaj tömegére vonatkoztatva), alkohol:triglicerid molarány=2,8:1 egy lépéses szakaszos eljárás	[154]

5. MELLÉKLET

Növényolajok átszterezése javasolt (kipróbált) enzimkatalizátorok alkalmazási körülményeik és a termékek monoészter hozama (folytatás II.)

Enzimkészítés	Olajok és zsírok	Alkoholok	Oldószer	Mono-észter-hozam, %	Műveleti paraméterek	Hivatkozások
<i>Candida</i> sp., lipáz akrilgyantán immobilizált (SP 382)	napraforgó olaj	etanol (96%)	petroléter	79	T=45°C, t=5 h, 20% enzimkatalizátor (növényolaj tömegére vonatkoztatva), alkohol:triglicerid molarány=11:1 egy lépéses szakaszos eljárás	[155]
<i>Chromobacterium viscorum</i> , Celit 545-ön immobilizált	jatropha olaj	etanol	nincs	92	T=40°C, t=8 h, 10% enzimkatalizátor (növényolaj tömegére vonatkoztatva), alkohol:triglicerid molarány=4:1 egy lépéses szakaszos eljárás	[156]
<i>Cryptococcus</i> spp. S-2, lipáz, nem immobilizált	repceolaj, olívaolaj, rizskorpa olaj, szójaolaj	metanol izobutanol	nincs DMSO nincs	80 85-87 65	T=30°C, t=120 h, 160% enzimkatalizátor (növényolaj tömegére vonatkoztatva), alkohol:triglicerid molarány=4:1 egy lépéses szakaszos eljárás	[157]
<i>Mucor miehei</i> , lipáz, makropórusos anioncserélő gyantán immobilizált, (Lipozyme)	napraforgó olaj	metanol etanol (96%) 1-propanol	petroléter	25 82 80	T=45°C, t=5 h, 20% enzimkatalizátor (növényolaj tömegére vonatkoztatva), alkohol:triglicerid molarány=11:1 egy lépéses szakaszos eljárás	[155]
<i>Mucor miehei</i> , lipáz, makropórusos anioncserélő gyantán immobilizált, (Lipozyme)	napraforgó olaj	etanol (96%)	nincs	83	T=50°C, t=5 h, 10% enzimkatalizátor (növényolaj tömegére vonatkoztatva), alkohol:triglicerid molarány=3:1 egy lépéses szakaszos eljárás	[158]

5. MELLÉKLET

Növényolajok átészterezésére javasolt (kipróbált) enzimmkatalizátorok alkalmazási körülményeik és a termékek monoészter hozama (folytatás III.)

Enzimmkésztítés	Olajok és zsírok	Alkoholok	Oldószer	Mono-észter-hozam, %	Műveleti paraméterek	Hivatkozások
Mucor miehei, lipáz, immobilizált, (Lipozyme IM 60)	faggyú	metanol etanol absz. 1-propanol 1-butanol izo-butanol	hexán	94,8 98,3 98,6 99,6 99,4	T=45°C, t=5-8 h, 12,5-25% enzimmkatalizátor (faggyú tömegére vonatkoztatva), alkohol:triglicerid molarány=3:1 egy lépéses szakaszos eljárás	[147]
Mucor miehei, lipáz, immobilizált, (Lipozyme IM)	hódzsír	etanol absz.	hexán	98	T=65°C, 20% enzimmkatalizátor (zsír tömegére vonatkoztatva), alkohol:triglicerid molarány=3:1 egy lépéses szakaszos eljárás	[159]
Pseudomonas cepacia lipáz (PS-30) + Candida antarctica, lipáz, (SP 435)	használt sütőolaj	etanol (95%)	nincs	>96	T=35-45°C, t=2,5 h, 14% PS-30 1 óra után 5% SP 435 enzimmkatalizátor (olaj tömegére vonatkoztatva), teljes alkohol:triglicerid molarány=6,6:1 kétlépéses szakaszos eljárás	[160]
Pseudomonas cepacia, lipáz (PS-30)	pálmamag olaj kókuszolaj	metanol etanol izo-butanol metanol etanol izo-butanol	nincs nincs nincs nincs nincs nincs	15 72 62 nyomok 35 40	T=40°C, t=8 h, 10% enzimmkatalizátor (olaj tömegére vonatkoztatva), alkohol:triglicerid molarány=4:1 egy lépéses szakaszos eljárás	[161]
Pseudomonas cepacia, lipáz	szójaolaj	metanol	nincs	>80	T=35°C, t=90 h, 10% enzimmkatalizátor (olaj tömegére vonatkoztatva), alkohol:triglicerid molarány=3:1	[162]

5. MELLÉKLET

Növényolajok átszterezésére javasolt (kipróbált) enzimmkatalizátorok alkalmazási körülményeik és a termékek monoészter hozama (folytatás IV.)

Enzimmkészítés	Olajok és zsírok	Alkoholok	Oldószer	Mono- észter- hozam, %	Műveleti paraméterek	Hivatkozások
Pseudomonas cepacia, lipáz (PS-30), filloszilikát sol-gél mátrixban immobilizálva	használt sütóolaj és faggyú	metanol etanol absz. etanol (95%) 1-propanol 1-butanol 2-propanol (RFO) izo-butanol (RFO)	nincs	92-94 88-91 82-94 85-87 92-94 90 84	T=50°C, t=24 h, 57% enzimmkatalizátor (olaj tömegére vonatkoztatva), alkohol:triglicerid molarány=4:1 egylépéses szakaszos eljárás	[163]
Pseudomonas fluorescens lipáz, nem immobilizált	napraforgó olaj	metanol etanol (96%) 1-propanol	petroléter	79 99 81	T=45°C, t=5 h, 20% enzimmkatalizátor (olaj tömegére vonatkoztatva), alkohol:triglicerid molarány=11:1 egylépéses szakaszos eljárás	[155]
Pseudomonas fluorescens lipáz, nem immobilizált Pseudomonas sp., lipáz, nem immobilizált	halolaj	etanol absz.	nincs	48,5 51,8	T=20°C, t=24 h, 10% enzimmkatalizátor (olaj tömegére vonatkoztatva), alkohol:triglicerid molarány=3,1:1 egylépéses szakaszos eljárás	[164]

5. MELLÉKLET

Növényolajok átészterezésére javasolt (kipróbált) enzimkatalizátorok alkalmazási körülményeik és a termékek monoészter hozama (folytatás V.)

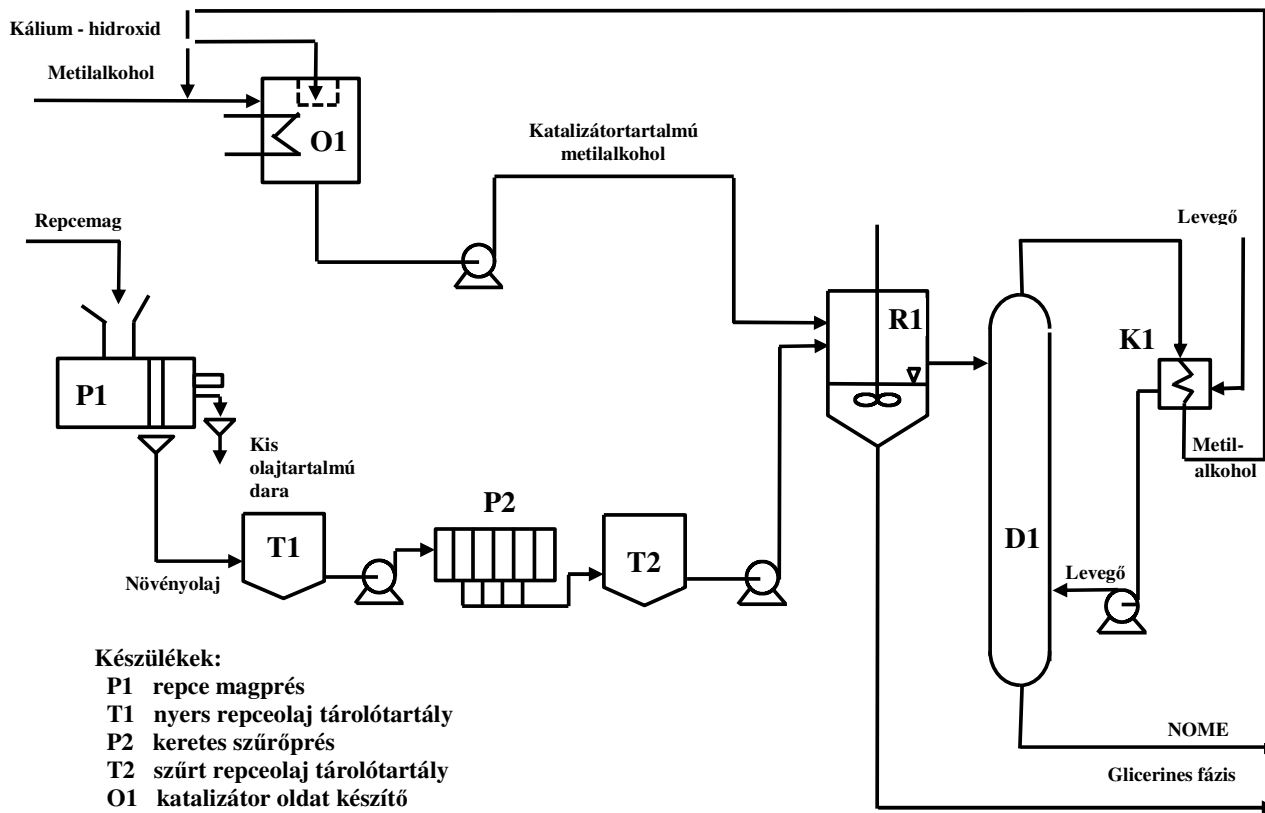
Enzimkészítés	Olajok és zsírok	Alkoholok	Oldószer	Mono-észter-hozam, %	Műveleti paraméterek	Hivatkozások
<i>Pseudomonas fluorescens</i> lipáz, (Lipase AK), porózus kaolindarabokon immobilizált	sáfrányo-laj és triolein	metanol 1-propanol 1-butanol	1,4 dioxán nincs nincs	70 >99 >95	T=50°C, t=80 h (metanol), 10h (propanol és butanol), 10% enzimkatalizátor (olaj tömegére vonatkoztatva), alkohol:triglicerid molarány=3:1 egy lépéses szakaszos eljárás	[165]
<i>Pseudomonas fluorescens</i> lipáz, (Amano AK), polipropilén EP100-on immobilizált	napraforgóolaj	metanol	nincs	>90	T=40°C, t=24 h, 10% enzimkatalizátor (olaj tömegére vonatkoztatva), alkohol:triglicerid molarány=4,5:1 egy lépéses szakaszos eljárás	[166]
<i>Rhizomucor miehei</i> lipáz, iongyeréklőgyantán immobilizált (Lipozyme RM, IM)	napraforgóolaj	metanol	nincs	>80	T=40°C, t=30 h, 10% enzimkatalizátor (olaj tömegére vonatkoztatva), teljes alkohol:triglicerid molarány=3:1 három lépéses szakaszos eljárás	[166]
<i>Rhizopus oryzae</i> lipáz, nem immobilizált (F-AP 15)	szójaolaj	metanol	nincs	80-90	T=35°C, t=70 h, teljes alkohol:triglicerid molarány=3:1 három lépéses szakaszos eljárás	[167]
<i>Rhizopus oryzae</i> cellák (IFO 4697)	szójaolaj	metanol	nincs	90	T=35°C, t=72 h két lépéses szakaszos eljárás	[168]
<i>Rhizopus oryzae</i> lipáz, élesztőcellákkal (<i>Saccharomyces cerevisiae</i> MT8-1)	szójaolaj	metanol	nincs	71	T=37°C, t=165 h, 4% enzimkatalizátor (olaj tömegére vonatkoztatva), teljes alkohol:triglicerid molarány=3:1 három lépéses szakaszos eljárás	[169]

5. MELLÉKLET

Növényolajok átészterezésére javasolt (kipróbált) enzimmkatalizátorok alkalmazási körülményeik és a termékek monoészter hozama (folytatás VI.)

Enzimmkészítés	Olajok és zsírok	Alkoholok	Oldószer	Mono- észter- hozam, %	Műveleti paraméterek	Hivatkozások
Thermomyces lanuginosus lipáz, granulált szilícium hordozón	használt sütőolaj	etanol absz. etanol (95%) 1-butanol izo-butanol	nincs	87 64 90 97	T=40°C, t=24 h, 10% enzimmkatalizátor (olaj tömegére vonatkoztatva), teljes alkohol:triglicerid molarány=4:1 háromlépéses szakaszos eljárás	[170]
Thermomyces lanuginosus lipáz (Liposyme TL IM), immobilizált	szójaolaj	metanol	metanol	98	T=40°C, t=12 h, 10% enzimmkatalizátor (olaj tömegére vonatkoztatva), teljes alkohol:triglicerid molarány=3:1 háromlépéses szakaszos eljárás	[171]

6. MELLÉKLET

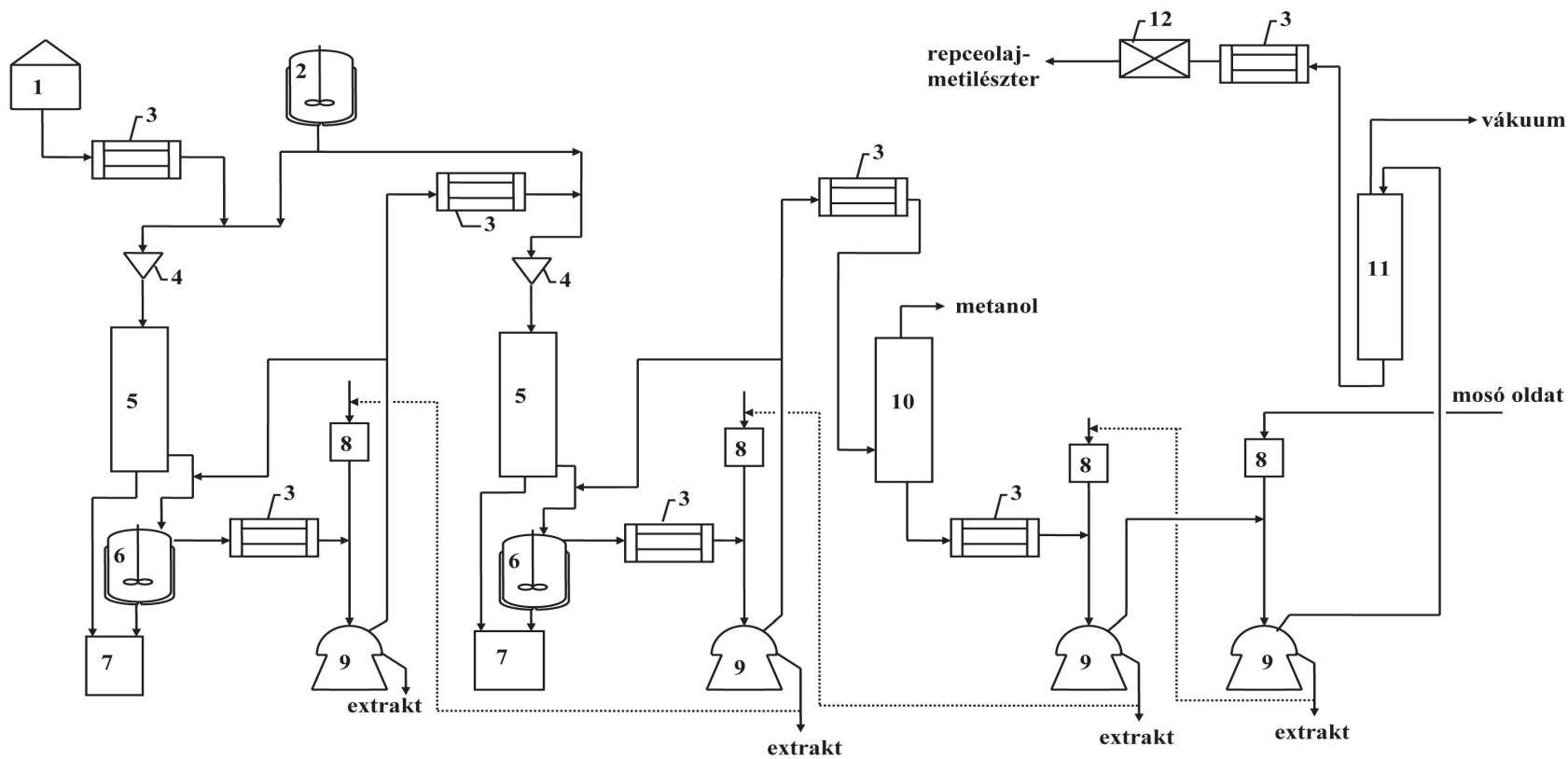


Készülékek:

- P1 repce magprés
- T1 nyers repceolaj tárolótartály
- P2 keretes szűrőprés
- T2 szűrt repceolaj tárolótartály
- O1 katalizátor oldat készítő
- R1 keverő reaktor
- D1 metanol kinyerő kolonna
- K1 kondenzátor
- V1 levegőfúvó ventillátor

A növényolaj-zsírsav-metilészter (NOME) szakaszos üzemű előállításának elvi vázlata

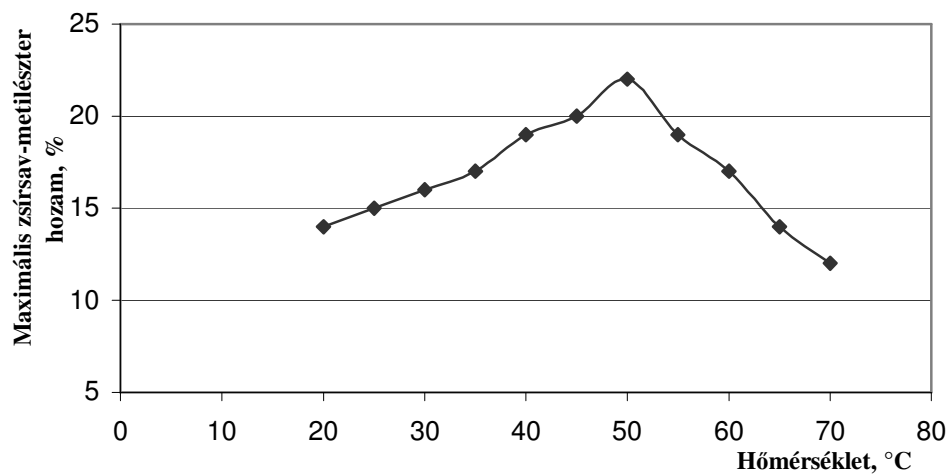
7. MELLÉKLET



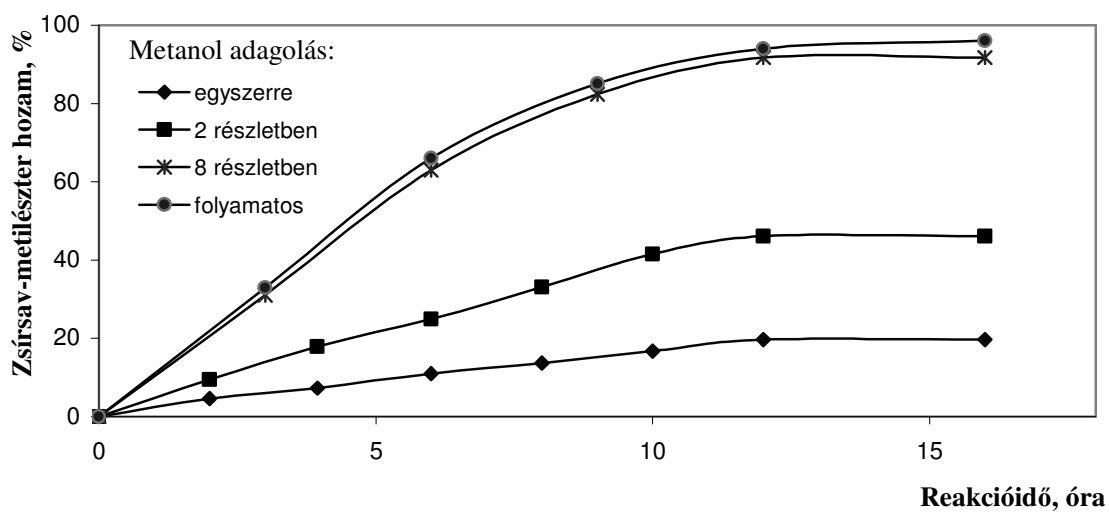
1–repceolaj tárolótartály; 2–tárolótartály (katalizátor: nátrium-hidroxid-tartalmú metanol); 3–hőcserélő;
 4–statikus keverő, vagy keverős készülék; 5–oszlopreaktor; 6–üstreaktor; 7–glicerines fázis gyűjtése; 8–mosóoldat tároló;
 9–extraktor/fázisszeparátor; 10–metanol desztilláló oszlop; 11–vákuumszárító (vízmentesítés); 12:–szűrő

A Connemann-féle folyamatos üzemű CDTECH növényolaj átszterező eljárás elvi folyamatábrája

8. MELLÉKLET

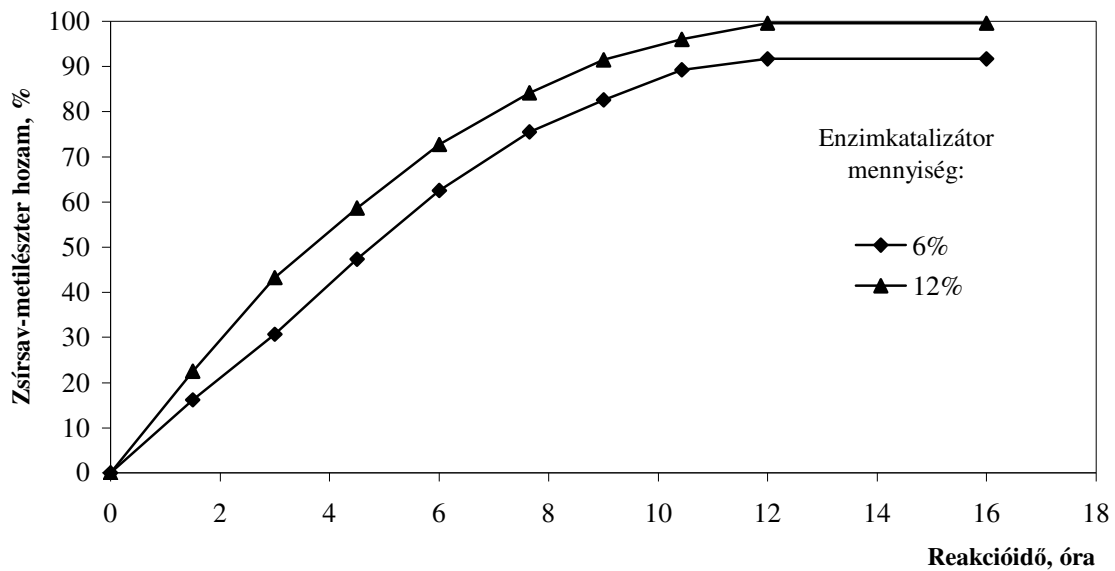


A hőmérséklet hatása a katalizátor aktivitására repceolaj esetén
1:4 növényolaj:metanol molarány és 6% enzimkatalizátor mennyiség mellett 16 óra
reakcióidő



A metanol adagolás hatása a zsírsav-metilészter hozamra repceolaj esetén
50°C, 1:4 növényolaj:metanol molarány és 6% enzimkatalizátor mennyiség mellett 16 óra
reakcióidő

8. MELLÉKLET (Folytatás)



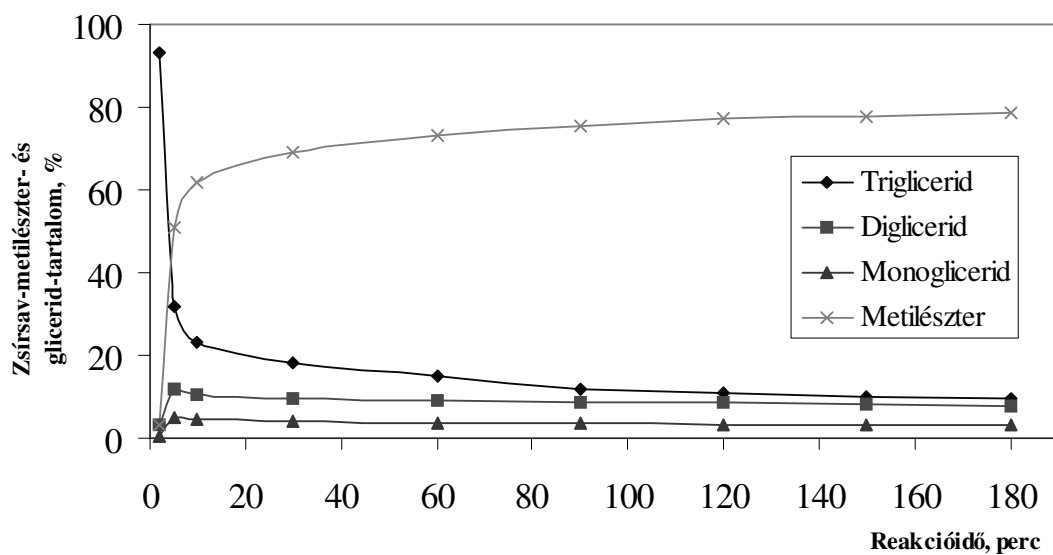
Az enzimkatalizátor mennyiségének hatása a zsírsav-metilészter hozamra repceolaj esetén
 50°C, 1:4 növényolaj:metanol mólarány, 8 részletben történő metanol adagolás mellett

9. MELLÉKLET

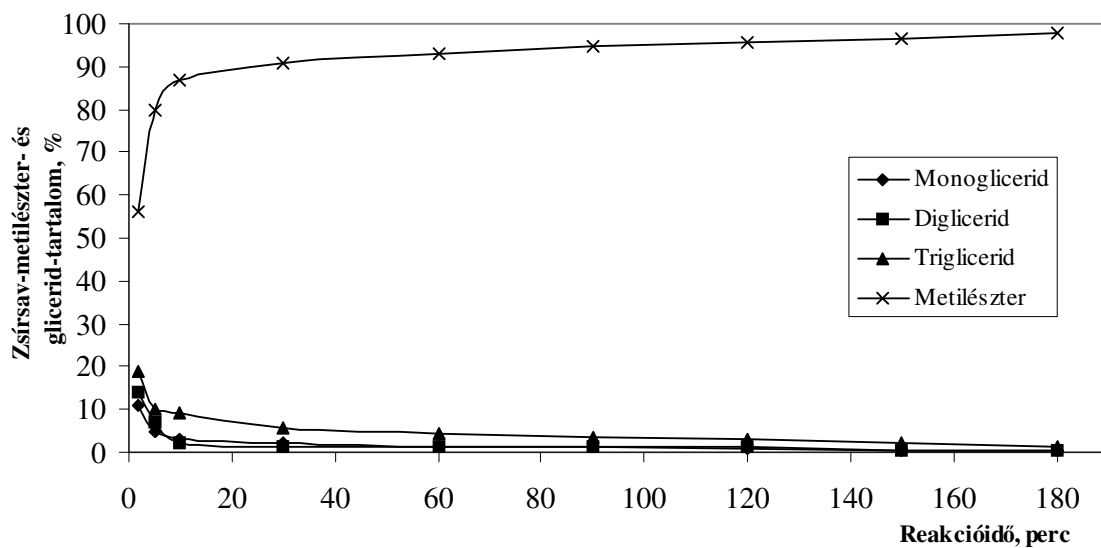
Az egyes finomítási lépések között vett napraforgóolajból előállított repceolaj-zsír-sav-metilészterek főbb minőségi jellemzői

Jellemzők	Kémiai finomítás					Fizikai finomítás				
	Vizes nyáltkátlanítás	Lúgos savtalanítás	Derítés	Szagtalanítás	Hideg szűrés	Vizes nyáltkátlanítás	UF nyáltkátlanítás	Derítés	Hideg szűrés	Savtalanító szagtalanítás
Metilészter-tartalom, %	90,9	93,0	97,6	97,8	97,9	89,6	92,6	96,8	97,0	97,4
Foszfortartalom, mg/kg	48	2	1	-	-	49	1	-	-	-
Politelítetlen (≥ 4 kettős kötés) metilészter-tartalom, %	-	-	0,2	0,8	0,8	-	-	0,4	0,4	0,8
Savszám, mg KOH/g	4	0,1	0,1	0,1	0,1	4	3,9	4	4	0,2
Hidegszűrhetőségi határhőmérséklet, °C (CFPP)	+1	+1	0	-1	-9	+3	+2	+1	-8	-8
Oxidációs stabilitás, 110°C, h	6,9	6,9	6,0	10,3	9,9	6,5	6,6	5,0	5,2	9,7

10. MELLÉKLET

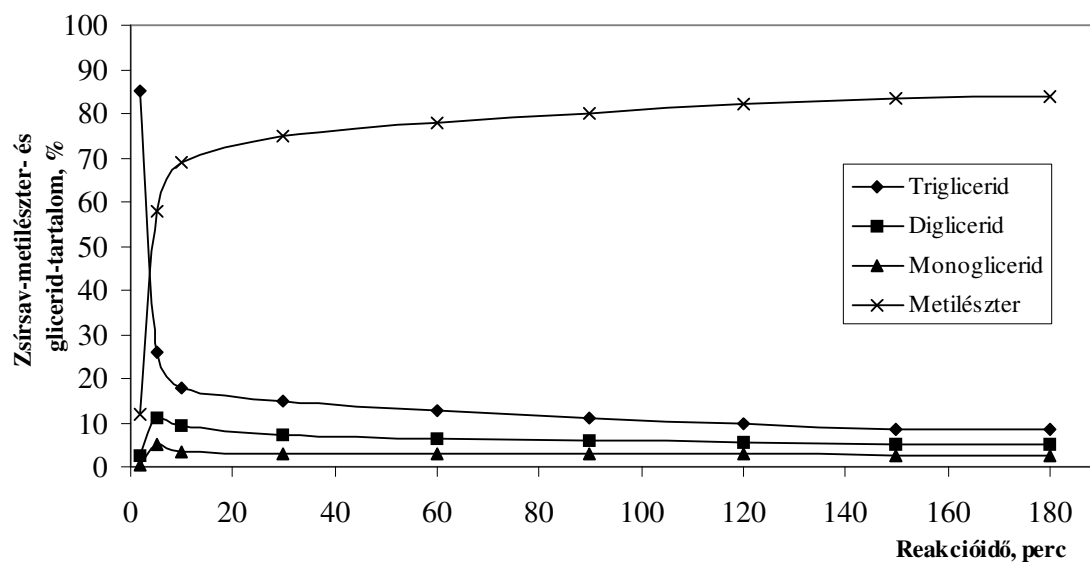


Repceolaj metanollal történő átészterezésének reakció lefutása
(25±1°C, 3:1 metanol:triglicerid mólarány, 0,75% kálium-hidroxid katalizátor)



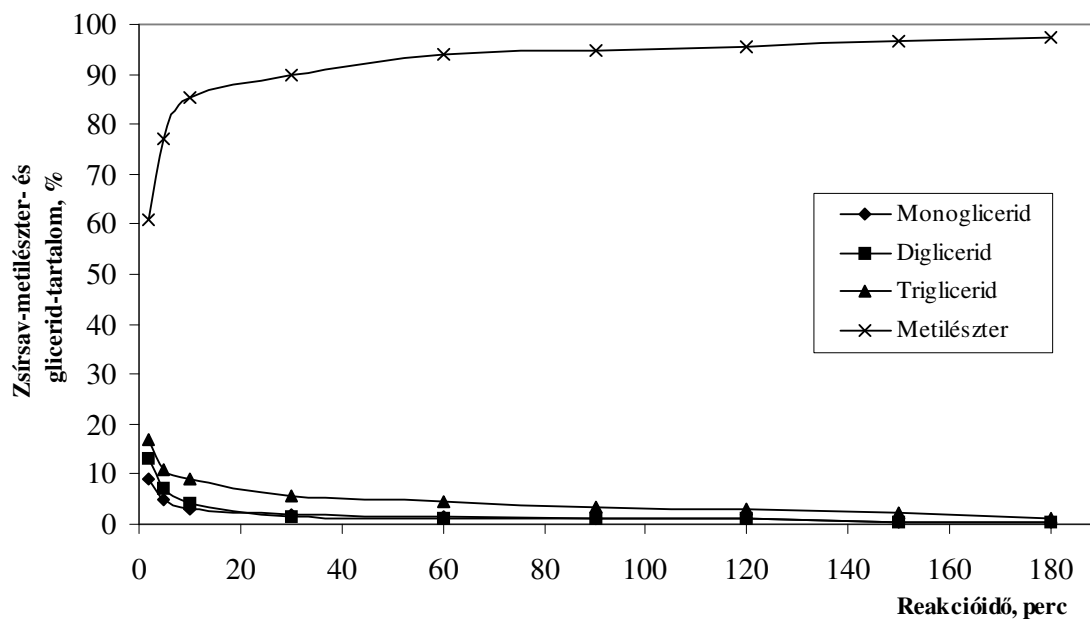
Repceolaj metanollal történő átészterezésének reakció lefutása
(60±1°C, 4,5:1 metanol:triglicerid mólarány, 1,0% kálium-hidroxid katalizátor)

10. MELLÉKLET (Folytatás)



Repceolaj metanollal történő átsztereizálásának reakció lefutása

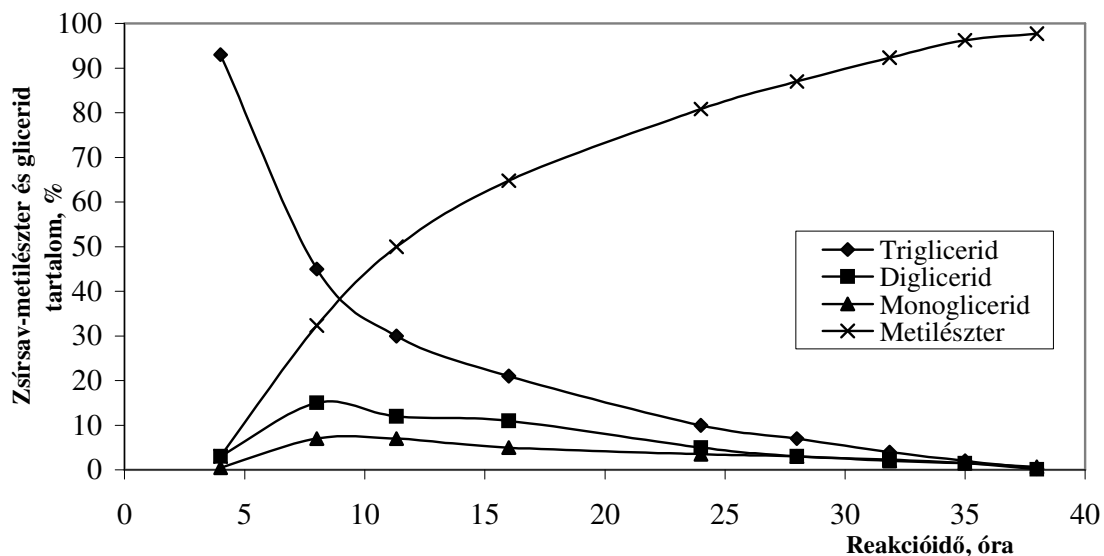
(25±1°C, 3:1 metanol:triglicerid mólarány, 0,75% nárium-metilát katalizátor)



Repceolaj metanollal történő átsztereizálásának reakció lefutása

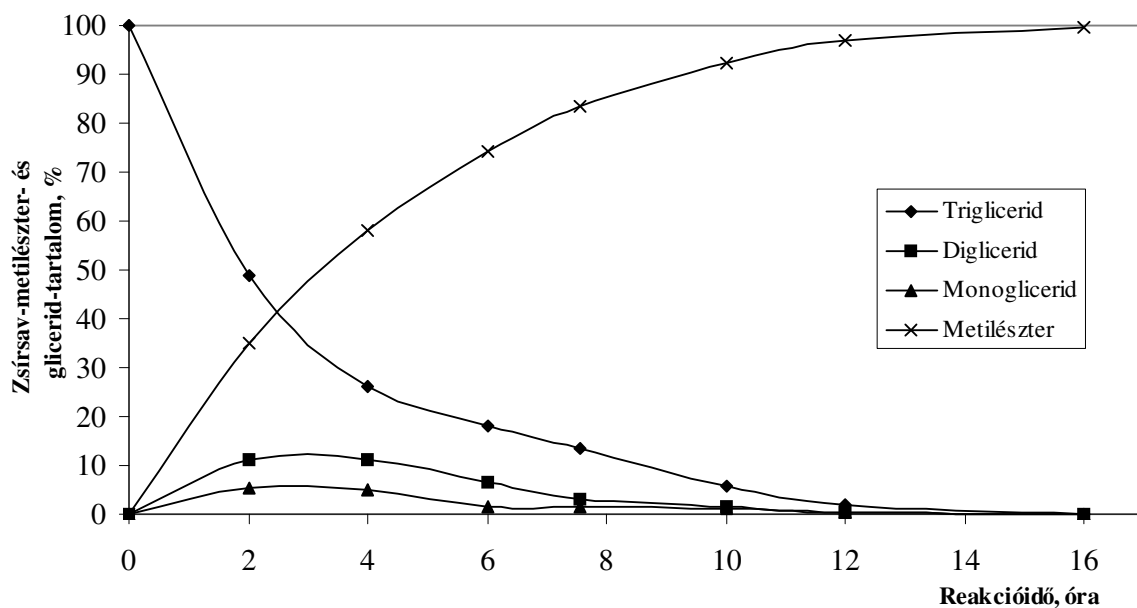
(60±1°C, 4,5:1 metanol:triglicerid mólarány, 1,0% nárium-metilát katalizátor)

10. MELLÉKLET (Folytatás)



Repceolaj metanollal történő átészterezésének reakció lefutása

(katalizátor: 5,0% koncentrált kénsav; 60±1°C-on 15:1 metanol:triglicerid mólarány)



Repceolaj metanollal történő átészterezésének reakció lefutása

(50°C, 1:4 növényolaj:metanol mólarány, 12% enzimkatalizátor,

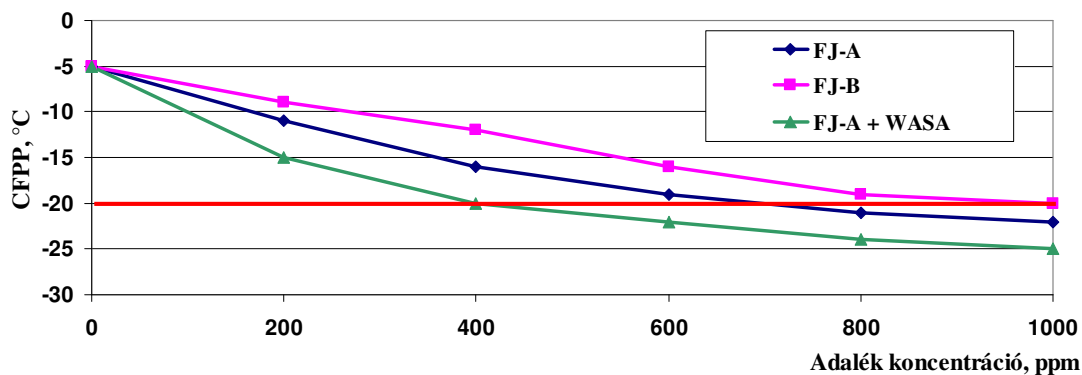
metanol adagolás 8 részletben)

10. MELLÉKLET (Folytatás)

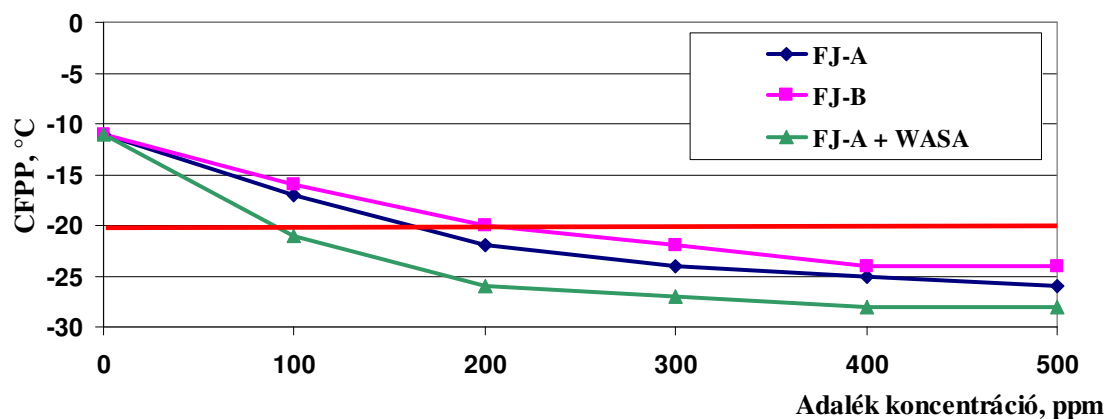
Különböző katalizátorokon előállított repceolaj-zsír-sav-metilészterek fontosabb minőségi és alkalmazástechnikai jellemzői

Jellemzők	Katalizátor			Szabvány MSZ EN 14214
	lúg (Na- metilát)	sav	enzim	
Észtartalom, %	98,2	96,8	99,3	>96,5
Sűrűség, 20°C, g/cm ³	0,876	0,879	0,877	0,860-0,900
Viszkozitás, 40°C, mm ² /sec	4,32	4,32	4,37	3,5-5,0
Zárttéri lobbanáspont, °C (Cleveland szerint)	120	120	122	>101
Hidegszűrhetőségi határhőmérséklet, °C	-6	-6	-7	-20
Kéntartalom, mg/kg	5	7	5	<10
Kokszosodási maradék (10%-os lepárlási maradékból), %	0,23	0,20	0,21	<0,3
Víz-tartalom, mg/kg	240	250	310	<500
Rézlemez korrózió (3 óra, 50°C), fokozat	1 osztály	1 osztály	1 osztály	1 osztály
Savszám, mg KOH/g	0,04	0,2	0,09	<0,5
Metanoltartalom, %	0,1	0,15	0,1	<0,2
Monoglicerid-tartalom, %	0,6	0,7	0,3	<0,8
Diglicerid-tartalom, %	0,1	0,11	0,12	<0,2
Triglicerid-tartalom, %	0,19	0,16	<0,05	<0,2
Szabad glicerín-tartalom, %	0,01	0,015	<0,005	<0,02
Összes glicerín-tartalom, %	0,11	0,2	0,1	<0,25
Jód-szám, g jód/100g	102	102	102	<120
Foszfortartalom, mg/kg	<1	<1	<1	<10
Kálium-tartalom, mg/kg	<1	<1	<1	<5

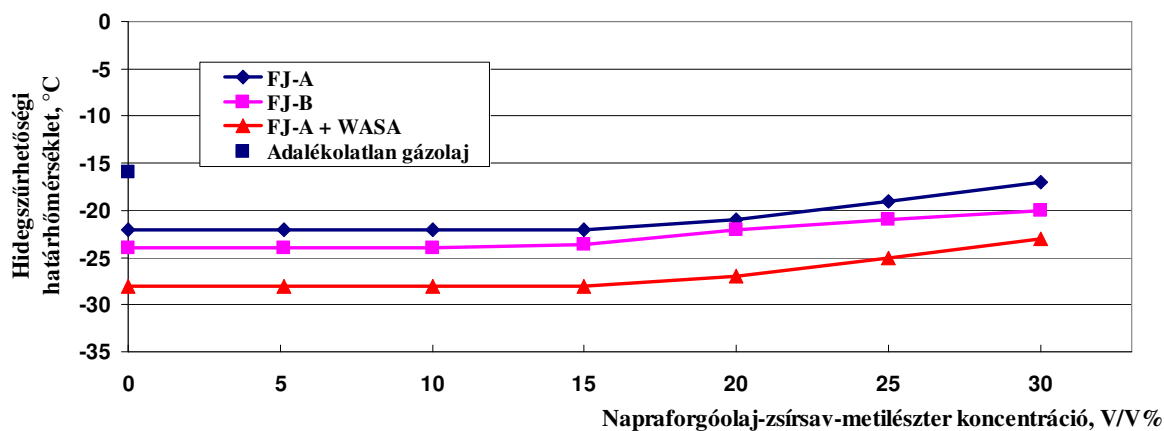
11. MELLÉKLET



A hagyományos összetételű („B BD” jelű) napraforgóolaj-zsírsav-metilészter hidegszűrhetőségi határhőmérsékletének (CFPP) változása a folyásjavító adalékkoncentráció függvényében

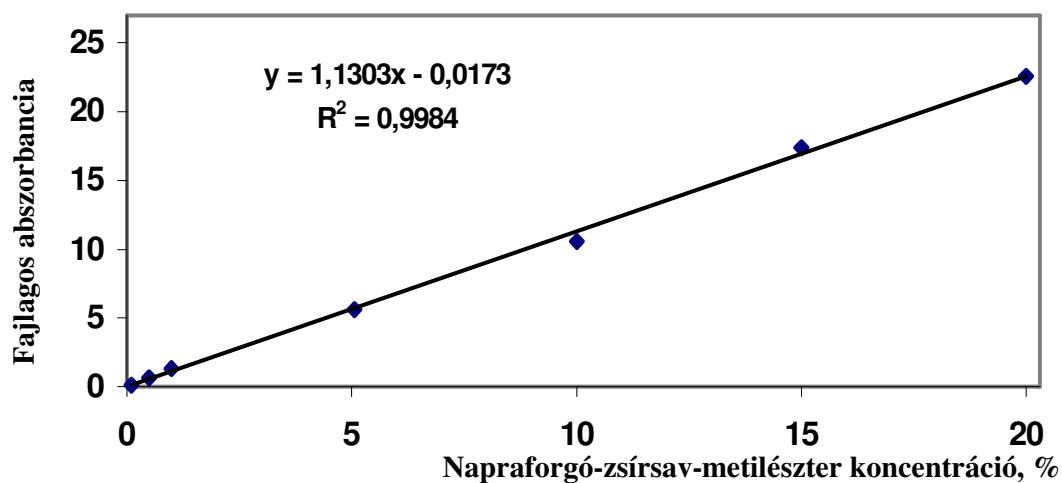


Az új összetételű („C BD” jelű) napraforgóolaj -zsírsav-metilészter hidegszűrhetőségi határhőmérsékletének (CFPP) változása a folyásjavító adalékkoncentráció függvényében

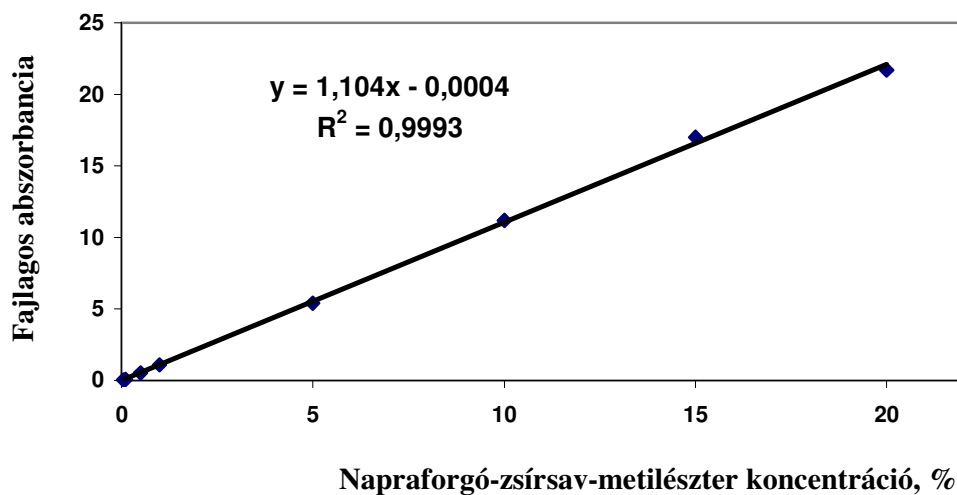


Adalékolt alapgázolaj hidegszűrhetőségi határhőmérséklet változása a „C BD” jelű napraforgóolaj -zsírsav-metilészter koncentráció függvényében

12. MELLÉKLET

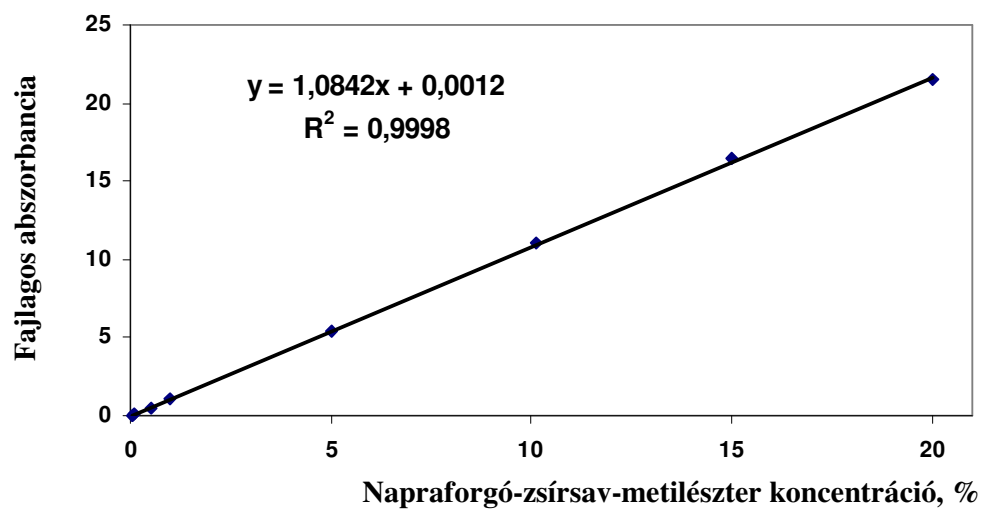


A téli minőségű dízelgázolaj napraforgó-zsír-sav-metilészter koncentráció – fajlagos abszorbania összefüggése
ciklohexán hígítással, hagyományos IR készülék



A téli minőségű dízelgázolaj napraforgó-zsír-sav-metilészter koncentráció – fajlagos abszorbania összefüggése
ciklohexán hígítással, FTIR készülék

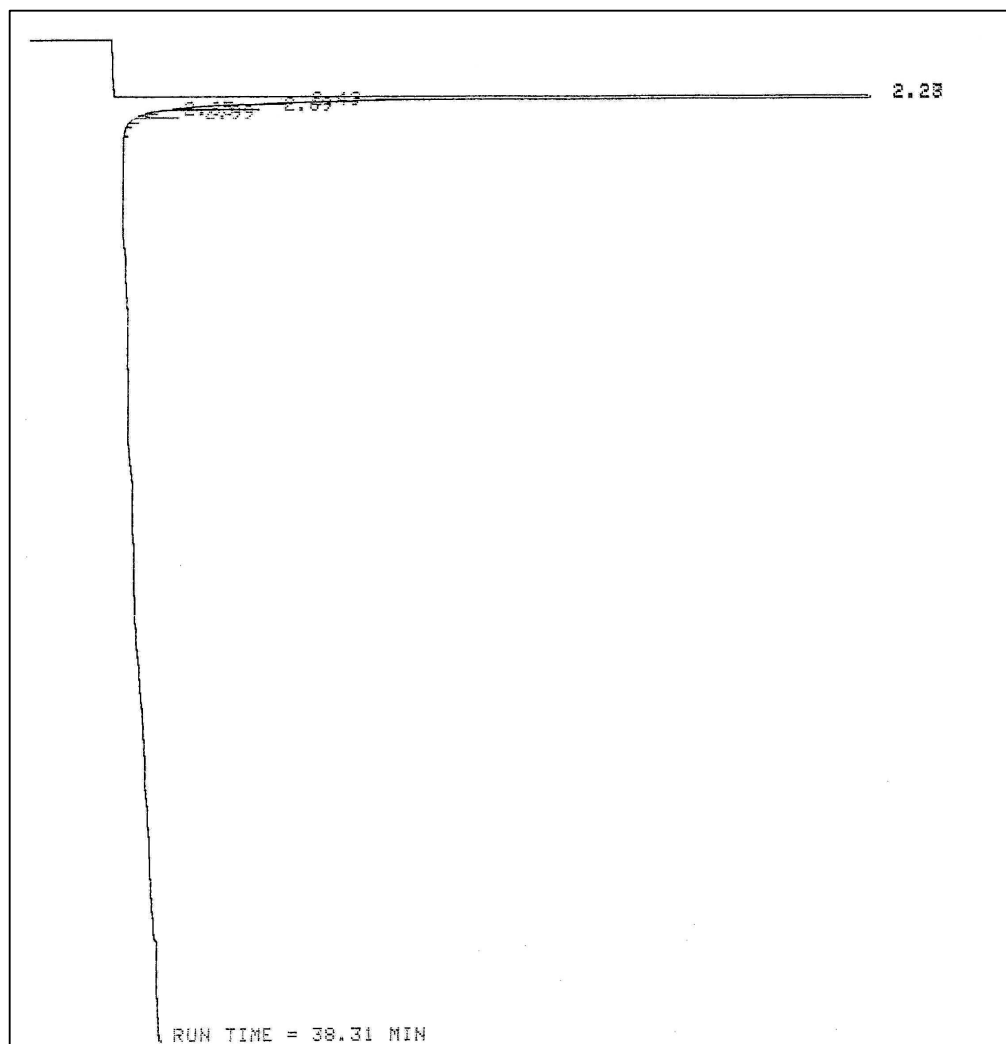
12. MELLÉKLET (Folytatás)



A téli minőségű dízelgázolaj napraforgó-zsírsav-metilészter koncentráció – fajlagos abszorbancia összefüggése izooktán hígítással, FTIR készülék

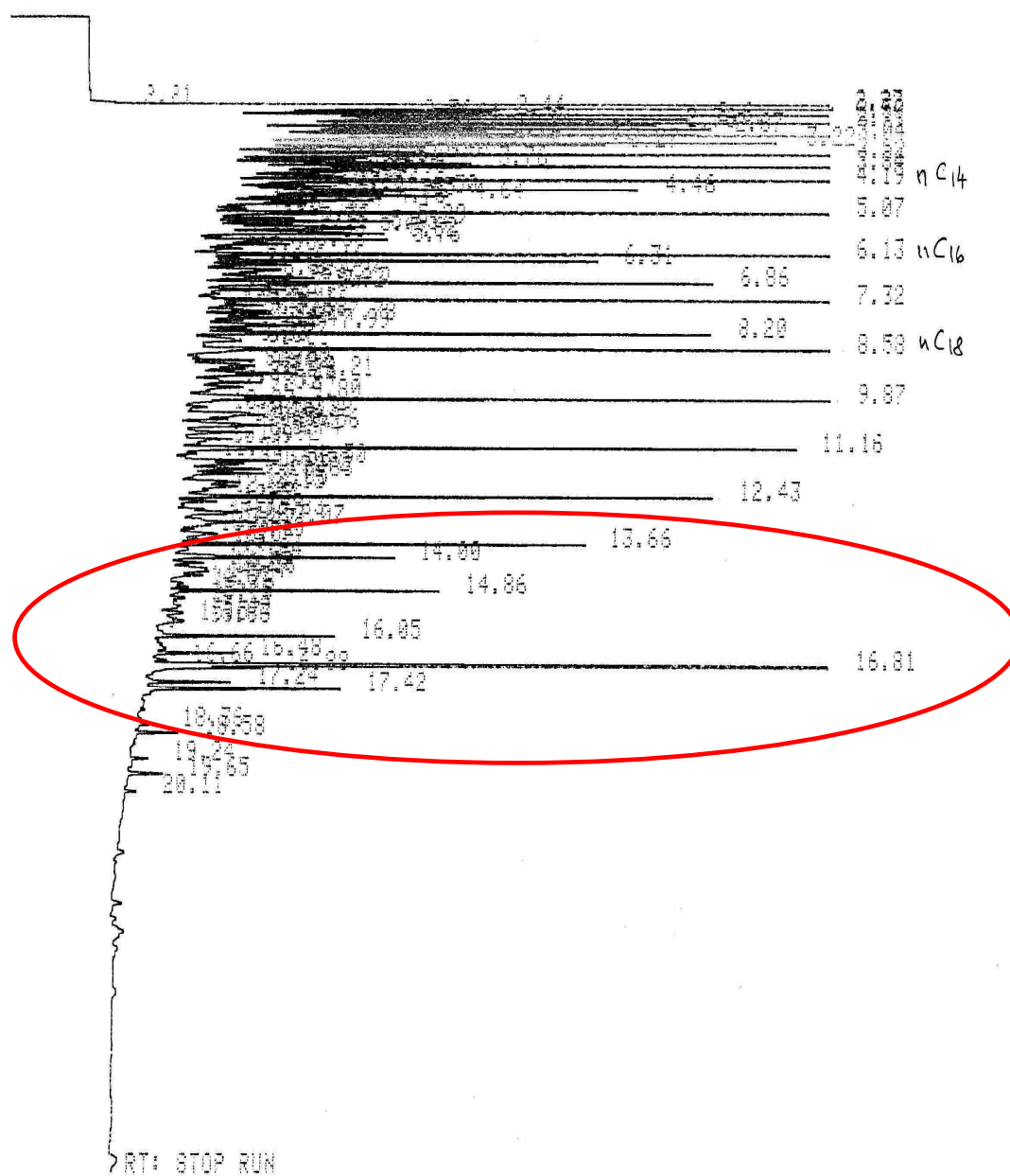
13. Melléklet

Ciklohexánnal történt utómosásból származó frakció gázkromatogramja



14. Melléklet

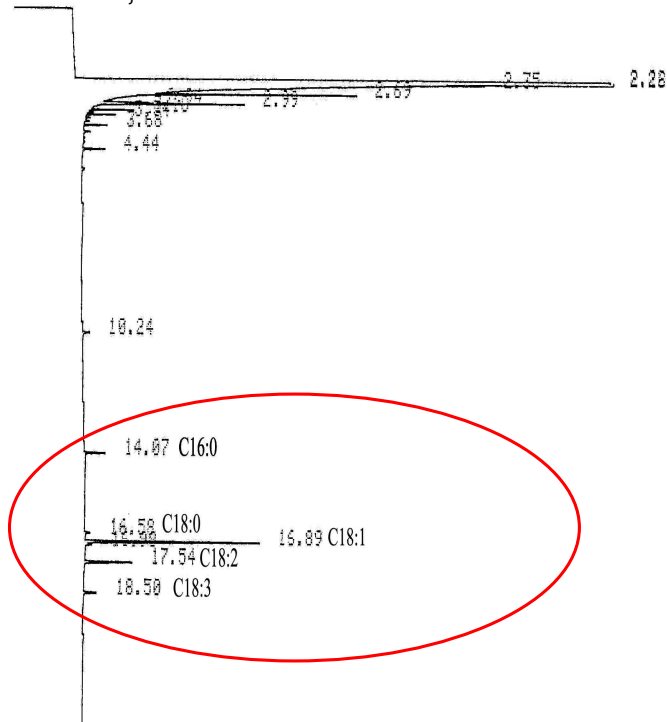
Szétválasztás nélküli minták gázkromatogramja



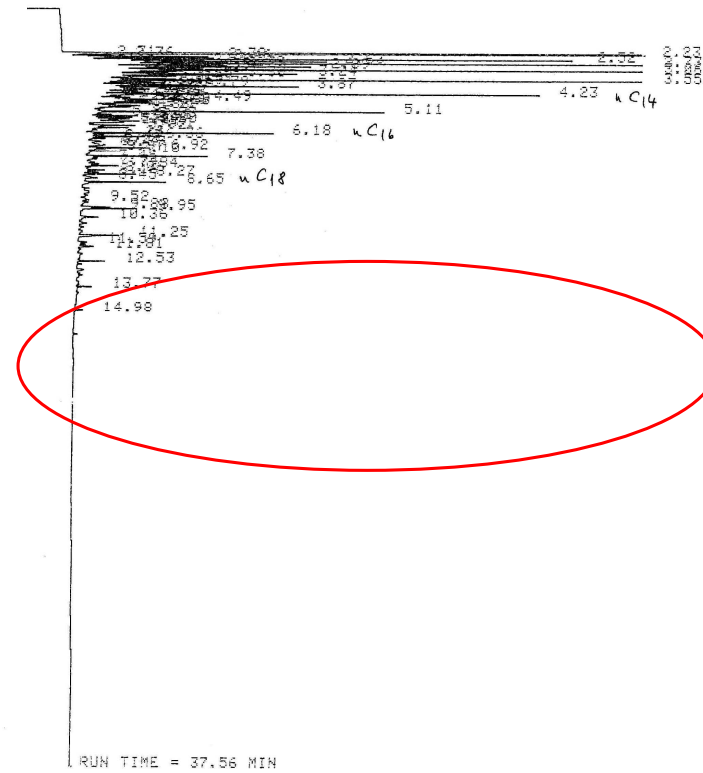
15. Melléklet

A szétválasztás során nyert frakciók gázkromatogramja

ÉTER FRAKCIÓ 0,1% RME TARTALOM



HEXÁN FRAKCIÓ



KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Mindenek előtt szeretném megköszönni témavezetőmnek Dr. Hancsók Jenő, egyetemi docensnek a dolgozat elkészítése során nyújtott segítségét, hasznos tanácsait és szakmai támogatását.

Köszönettel tartozom a Veszprémi Egyetem Vegyészmérnöki Intézet Kooperációs Kutatási Központjának támogatásáért, amely lehetőséget és anyagi háttérrel biztosított a dolgozat elkészüléséhez.

Szeretném megköszönni a Veszprémi Egyetem Ásványolaj- és Széntechnológiai Tanszék valamennyi dolgozójának a dolgozatom elkészüléséhez nyújtott segítségét. Ezúton is szeretném megköszönni Dr. Juhász Béla egyetemi docens úrnak, aki már nem élhette meg a dolgozat elkészülését, a sok idegen nyelvű publikáció lektorálását és azt a sok szeretetet, amit mindanyunknak adott.

Köszönöm PhD hallgató társaimnak, különösen Dr. Varga Zoltán, Magyar Szabolcs és Krár Márton barátaimnak, akik segítségemre voltak a kísérletek lefolytatásában.

Köszönöm mindazon embereknek, aki a dolgozatom elkészüléséhez hozzájárultak.

Végül, de nem utolsó sorban hálával és köszönettel tartozom szüleimnek és testvéremnek, akik mindenben segítettek és támogattak.

Esztergom, 2006. május 08.

Kovács Ferenc
okl. vegyészmérnök