

DOKTORI (PhD) ÉRTEKEZÉS

**TRIGLICERID ALAPÚ MOTORHAJTÓANYAGOK
MINŐSÉGÉNEK JAVÍTÁSA**

SZIGORÚAN BIZALMAS!

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

Készítette:
Beck Ádám
okl. vegyésszmérnök

Témavezető:
Dr. Hancsók Jenő
okl. vegyésszmérnök, Eur. Ing., habil, D.Sc.
egyetemi tanár

**Pannon Egyetem
Mérnöki Kar
Vegyésszmérnöki és Folyamatmérnöki Intézet
MOL Ásványolaj- és Széntechnológiai Intézeti Tanszék**

**Veszprém
2013**

TRIGLICERID ALAPÚ MOTORHAJTÓANYAGOK MINŐSÉGÉNEK JAVÍTÁSA

Értekezés doktori (PhD) fokozat elnyerése érdekében

Írta:
Beck Ádám

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

Témavezető: Dr. Hancsók Jenő

Elfogadásra javaslom (igen / nem)

.....
(aláírás)

A jelölt a doktori szigorlaton%-ot ért el,

Az értekezést bírálóként elfogadásra javaslom:

Bíráló neve: igen /nem

.....
(aláírás)

Bíráló neve: igen /nem

.....
(aláírás)

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

Veszprém,

.....
a Bíráló Bizottság elnöke

A doktori (PhD) oklevél minősítése.....

.....
Az EDHT elnöke

KÖSZÖNETNYÍLVÁNÍTÁS

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

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

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

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

.....
Beck Ádám

Veszprém, 2013. április 24.

TARTALOMJEGYZÉK

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ESTRATTO

MIGLIORAMENTO DELLA QUALITÀ DI CARBURANTI DIESEL A BASE DI TRIGLICERIDI

Ádám Beck

**Università della Pannonia
MOL Dipartimento di lavorazione degli Idrocarburi e del
Carbone**

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

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

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

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

RÖVIDÍTÉSEK JEGYZÉKE

ASTM	American Society for Testing and Materials = Anyagok és Anyagvizsgálatok Amerikai Társasága
AV	Acilezett vegyület
A-x	x % „A” jelű biodízel tartalmazó dízelgázolaj (minta a kísérleti részben)
B-x	x % „B” jelű biodízel tartalmazó dízelgázolaj (minta a kísérleti részben)
Bxx	xx % biodízel-tartalmú dízelgázolaj (pl.: B5 = 5 % biodízel-tartalmú dízelgázolaj)
BHA	3-tercbutil-4-hidroxianizol
BHT	2,6-ditercbutil-4-metil-fenol
C-x	x % „C” jelű biodízel tartalmazó dízelgázolaj (minta a kísérleti részben)
CEC	Co-ordinating European Council for the development of performance tests for transportation fuels, lubricants and other fluids
CFPP	Cold Filter Plugging Point = hidegszűrhetőségi határhőmérséklet
DD	Detergens-Diszpergens
DEA	dietanol-amin
DETA	dietilén-triamin
DI	Detergens Index (PDDH mérésnél)
DPD	N,N'-difenil-p-fenilén-diamin
DPF	Diesel Particulate Filter = részecskeszűrő
DTBP	ditercierbutil-peroxid
EC	European Community = Európai Közösség (EK)
EN	European Standard = európai szabvány
ENSZ	Egyesült Nemzetek Szervezete
EU	Európai Unió
FAME	Fatty Acid Methyl Ester = zsírsav-metil-észter
FTIR	Fourier Transzformációs Infravörös Spektroszkópia
GC	Gas Chromatography = gázkromatográfia
GO	dízelgázolaj (minta jelölése a kísérleti részben)
GPC	Gélpermeációs kromatográfia
HC	Hydrocarbon = szénhidrogén
HFRR	High Frequency Reciprocating Rig = nagyfrekvenciás koptatási vizsgálat

IQT	Ignition Quality Tester
KV	Kinematikai viszkozitás
LHSV	Liquid Hourly Space Velocity = folyadékterhelés
M	„Mosóhatás” (PDDH mérésnél)
MEA	monoetanol-amin
MSA	maleinsav-anhidrid
NO_x	Nitrogén-oxidok
OMe	Metilészter csoport
PDDH	Potenciális Detergens-Diszpergens Hatékonyság
P-DSC	Pressurized-Differential Scanning Calorimetry = nyomás alatti pásztázó differenciál kalorimetria
PEHA	pentaetilén-hexaamin
PIB	poliizobutilén
PIBBA	Poliizobutilén-borostyánkősav-anhidrid
PG	3,4,5-trihidroxibenzolsav-propil-észter (n-propil-gallát)
PM	Particulate Matter = részecske (dízelmotor emissziója esetén)
RIP	Rancimat indukciós periódus
TBHQ	2,5-ditercbutil-hidrokinon
TBN	Total Base Number = teljes bázisszám
TEPA	tetraetilén-pentaamin
TETA	triethylén-tetraamin
UV-VIS	Ultra Violet-Visible infra Spectroscopy = ultraibolya-látható fény spektroszkópia
VI_E	Kiterjesztett viszkozitásiindex
WGO	Téli minőségű dízelgázolaj (minta jelölése a kísérleti részben)
ZSME	zsírsav-metil-észter

BEVEZETÉS

A megújuló, illetve megújítható forrásból származó motorhajtóanyagok jelentősége világszerte fokozódik. A biokomponens tartalmú dízelgázolajok alkalmazását számos EU-s direktíva támogatja: 2003/30/EC (Biofuels), 2009/28/EC (Renewable Energy Directive) és 2009/30/EC (Fuel Quality Directive).

Napjainkban a dízelgázolajokban alkalmazott biokomponens szinte kizárólag növényolajok katalitikus átészterezésével előállított zsírsav-metil-észterek, azaz biodízelek. Ezek beverését 7 v/v% koncentrációig engedi meg az EN 590:2009+A1:2010 dízelgázolaj szabvány. A szakirodalom szerint a biodízelek alkalmazása azonban számos problémát okozhat: például magasabb CFPP érték, nagyobb viszkozitás, hidrolízis érzékenység (korrózió), tárolási problémák, kisebb energiatartalom. A biodízelek és az azokat tartalmazó dízelgázolajok tárolási stabilitásáról a szakirodalom nem, vagy csak alig közöl információt. Mivel ennek megléte a stratégiai tárolás miatt is rendkívül fontos, ezért kísérleti munkám első részének célja biodízelek, valamint 5, 7 és 10% biodízel-tartalmú dízelgázolajok hosszú távú tárolási stabilitásának tanulmányozása volt.

A biodízelek, valamint a biodízel-tartalmú dízelgázolajok megfelelő alkalmazástechnikai jellemzőinek biztosításához elengedhetetlen a korszerű adalékok alkalmazása. Ezek közül kiemelten fontosak a detergens-diszpergens - azaz tisztító és tisztántartó – adalékok. Doktori cselekményem során vizsgáltam a detergens-diszpergens adalékoknak a biodízel-tartalmú dízelgázolajok mesterséges öregítésére gyakorolt hatását. Azt tapasztaltam, hogy ezen adalékoknak kiemelt szerepe van, mivel lassítják a minőségromlási folyamatokat. Az adalékok hatékonyságát Rancimat és SETA TOST készülékkel vizsgáltam, amelyet alkalmasnak találtam az adalékok tisztító és tisztántartó hatásának minősítésére.

Az alkalmazott detergens-diszpergens adalékok a Tanszéken korábban kifejlesztett szukcinimidek általam módosított változatai voltak. A laboratóriumi előállítási vizsgálatok után irányításommal sikeres félüzemi gyártási kísérleteket hajtottunk végre egy külső partner üzemében. Az adalékok szerkezetét GPC, IR és NMR készülékek segítségével vizsgáltam. Céлом volt továbbá kifejleszteni egy olyan módosított szerkezetű szukcinimid adalékot, amely kiegészítő viszkozitásiindex növelő hatékonyságú is.

A biodízelek alkalmazástechnikai hátrányainak kiküszöbölésére egy félüzemi kísérleti gyártási fázisban lévő, második generációs biomotorhajtóanyag, a biogázolaj (trigliceridekből, zsírsavakból katalitikus úton előállított izo- és normál-paraffinok elegye) dízelgázolajban történő alkalmazhatóságát is tanulmányoztam.

1. IRODALMI RÉSZ

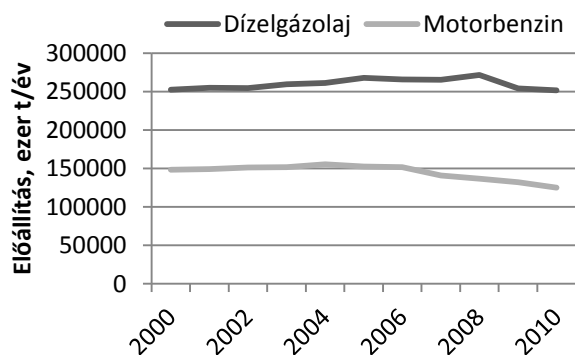
Doktori értekezésem irodalmi összefoglalójában áttekintem a korszerű dízelgázolajok stabilitását befolyásoló tényezőket, a különböző adalékok alkalmazásának célját és azok hatásmechanizmusát. Ezután bemutatom a dízelgázolajok biokomponenseinek korszerű osztályozási rendszerét és részletesen ismertetem a napjainkban legelterjedtebben alkalmazott első generációs biokomponensek, a biodízelek (zsírsav-metil-észterek) alkalmazástechnikai tulajdonságait, különös tekintettel a stabilitására. Ezt követően röviden áttekintem a második generációs biomotorhajtóanyagok egyik képviselője, a biogázolaj előállításával foglalkozó közleményeket. Irodalmi összefoglalóm végén összegzem a dízelgázolajok és biokomponenseik stabilitásával kapcsolatos szakirodalmi közlemények főbb megállapításait és hiányosságait, illetőleg kritikailag értékelem azokat. Végül ismertetem a téma terület jelenlegi kutatási irányait és ezek jelentőségét.

A doktori értekezés irodalmi részét 2011-ben zártam le.

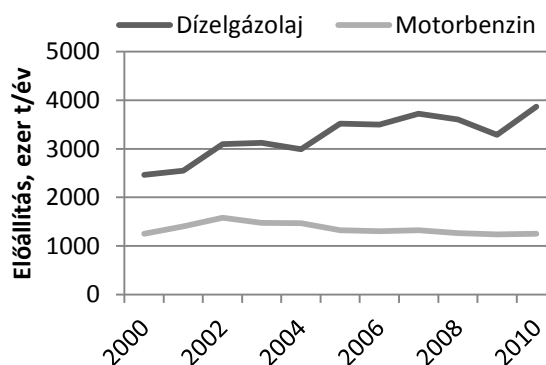
1.1. Dízelgázolajok és adalékaik

A korszerű dízelgázolajok jó minőségű, környezetbarát keverőkomponensekből és nagyhatékonyságú adalékokból állnak. Az adalékok általában kis koncentrációban alkalmazott szintetikus anyagok, amelyek növelik a dízelgázolajok már meglévő kedvező tulajdonságait és/vagy azoknak új, értékes és megkívánt hatásokat biztosítanak [1-5].

Az Európai Unióban (EU-27) és Magyarországon a dízelgázolaj előállítás hosszabb távon növekvő tendenciát mutat (1. és 2. ábra) [6]. Ez nagymértékben köszönhető a mobilitás iránti igény növekedésének, ami a dízelgépjármű-állomány számának nagymértékű emelkedését okozta a közúti teher- és személyszállítás területén.



1. Ábra
Dízelgázolaj és motorbenzin előállítás az Európai Unióban (EU-27)



2. Ábra
Dízelgázolaj és motorbenzin előállítás Magyarországon

1.1.1. Dízelgázolajok stabilitása

Napjainkban, az Európai Unióban csak 10 mg/kg vagy annál kisebb kéntartalmú dízelgázolajokat lehet forgalmazni. A jelenleg érvényben levő gázolajszabvány (MSZ EN 590:2009+A1:2010) által meghatározott jellemzőket az M1 táblázatban foglaltam össze. A gázolajok mély kéntelenítése során a gyantásodást okozó prekursorokkal együtt eltávolítják a jó kenőképességet biztosító kénvegyületek és a természetes oxidációgátló vegyületek nagy részét is. Ezáltal a nagyon kis kéntartalmú dízelgázolajok az üledékképzésre kevésbé, azonban a peroxidképződésre jobban hajlamosak, mint a nagyobb kéntartalmúak [7, 8].

A dízelgázolajok számtalan keverőkomponensből állnak, tulajdonságaik és szénhidrogén-csoportösszetételük nagymértékben függ az alkalmazott finomítói technológiáktól. A dízelgázolajok minőségi jellemzőinek romlását több tényező együttes hatása okozza, melyek az alábbiak:

- elővegyületek (prekursorok) jelenléte: pl.: oldhatatlan anyagok
- tárolási körülmények: hőmérséklet, víz, levegő
- káros reakciók lejártszódása: gyantaképződés, oxidáció
- egyéb tényezők: inhibitorok, promotorok, adalékok alkalmazása.

A minőségromlást okozó prekursorok lehetnek különböző nitrogén- és kénvegyületek, szerves savak, reakcióképes olefinek stb. Ezekből a vegyületekből könnyen képződhetnek nagyobb molekulatömegű, gázolajban oldhatatlan vegyületek. A gyantaképződés mechanizmusa tehát nagymértékben függ a dízelgázolaj összetételétől és a tárolási körülményektől.

Tárolási stabilitásnak azt az időtartamot nevezzük, amíg a vizsgált anyagban nem következik be jelentős minőségromlás. Az oxidációs stabilitás azt a hőmérsékletet adja meg, amelyen az oldott oxigén reagál a vizsgált szénhidrogénnel. Az oxigén oldhatósága néhány szénhidrogénben a következő sorrendben nő: aromások < naftének < paraffinok [1, 9]. A mély kéntelenítés következtében a nagyon kis kéntartalmú gázolajok paraffin tartalma nagyobb, mint a nem mélyen kéntelenítetté. Ezért levegővel való érintkezéskor a nagyon kis kéntartalmú dízelgázolajok jobban ki vannak téve az oxigén beoldódásának és az ebből következő minőségromlásnak, mint a kevésbé hidrogénezett gázolajok. Ezért a kis kéntartalmú dízelgázolajokat célszerű úszótetős tartályokban vagy inert atmoszférában tárolni. A dízelgázolajban előforduló szénhidrogének stabilitási sorrendje a következő: poli- és diolefinek < monoolefinek < paraffinok, naftének < aromások [1, 9].

Minden szerves anyag minősége romlik az idő előrehaladtával. Ez alól nem kivétel a dízelgázolaj sem. A tárolás során bekövetkező minőségromlás sebességét több tényező határozza meg:

- a hőmérséklet növelésének hatására nő a káros reakciók sebessége,
- oxigén jelenlétékor oxidáció következik be, ami a gyantaképződés részlépése,
- fény hatására gyökös mechanizmusú reakciók indulnak meg, amelyek elősegítik a peroxidképződést, ez az oxidációs folyamatok kezdő lépése,
- a tárolótartály szerkezeti anyaga katalizátorként viselkedhet.

A minőségromlási folyamatokat elősegítő promotorként többféle anyag, illetve vegyület viselkedhet. Az oldott rézionok katalizálják az oxidációs folyamatokat, de akár a cetánszámjavítóként alkalmazott 2-etil-hexil-nitrát magas hőmérsékleten történő bomlása során keletkező szabad gyökök is meggyorsíthatják a degradációt [1, 9]. Ezen hatások megakadályozására, illetve késleltetésére diszpergens és fémdezaktivátor adalékokat alkalmaznak. A diszpergens oldatban tartják a szennyeződések, míg a fémdezaktivátorok (pl.: réz-passzivátorok) inaktív kelátot képeznek az oldott fémmel [1, 9].

A motorhajtóanyagok másik fontos jellemzője azok termikus stabilitása: azon időtartam, amíg a motorhajtóanyagból magas hőmérsékleten nem képződnek lerakódások. A motorhajtóanyag hőmérséklete a korszerű, közvetlen befecskendezéses motorokban a befecskendezés pillanatában körülbelül 100-130 °C hőmérsékletű. A közös nyomócsöves Diesel-motorokban akár 2400-3000 bar nyomású is lehet a motorhajtóanyag a hengerbe történő injektálás előtt: e nyomás létrehozása hőfejlődéssel jár [10]. A befecskendezés pillanatában az injektortű hőmérséklete magas, ez egy újabb hőhatásnak teszi ki a hajtóanyagot. Az égéstérbe jutva egy további hőhatás éri a motorhajtóanyagot az égés előtt, ez pedig a Diesel-motorok forró felületeivel való találkozás. Lényeges tehát, hogy a motorhajtóanyag ellenálljon, stabil maradjon ezen rövid ideig tartó magas hőmérsékletnek is, és ezáltal ne képződjenek kokszerakódások az injektoron és az égéstérben. A nagy nyomás előállításához és a motor megfelelő működésének biztosításához tiszta motorhajtóanyagra és megközelítőleg 2-5µm átmérőjű injektor furatra van szükség. A kisméretű, szilárd szennyeződések az injektor eltömődését, ezáltal a motor meghibásodását okozhatják.

1.1.2. Korszerű dízelgázolaj adalékok

A hajtóanyag adalékok értékesítése a világon kb. 7-8 milliárd €/év; ennek egyharmadát Európában fordítják adalékvásárlásra [11]. Mivel a dízelgázolaj felhasználás növekvő tendenciát mutat az egész világban, az alkalmazott adalékok iránti minőségi és mennyiségi igények is egyre nőnek. Az adalékok egy része a kőolajfinomítók számára a feldolgozáshoz szükséges tulajdonságokat biztosítják, másik részük pedig a felhasználás szempontjából fontos tulajdonságokat. Az adalékolás során a legjobb eredmény általában akkor érhető el, ha az adalékokat közvetlenül a gázolaj előállítása után keverik be.

A különböző dízelgázolaj adalékokat, az általuk biztosított hatásokat, vegyülettípusaikat és alkalmazási koncentrációikat az M2. táblázat tartalmazza [9, 11-58].

A következőkben - kutatómunkám célkitűzéseinek megfelelően - részletesen csak a dízelgázolajok tárolási stabilitását legnagyobb mértékben befolyásoló adalékok, az oxidációgátlók és detergens-diszpergens típusait és azok hatásmechanizmusait ismertetem.

1.1.2.1. Oxidációgátlók (stabilizálók)

Az oxidációgátló adalékok alkalmazásának célja, hogy megakadályozza a gyantászerű anyagok és lerakódások kialakulását. Ezen adalékok a következő előnyöket biztosítják a felhasználó számára [1]:

- kedvezőbb tárolási stabilitás,
- tiszta hajtóanyagellátó rendszer (nincs szűrőeltömődés és áramlási veszteség),
- elasztomerek roncsolódásának megakadályozása, amit az oxidációs reakciókban keletkező hidroperoxidok okoznak.

A gázolajokban lejátszódó káros reakciók megszakítására több út létezik. Az egyik lehetőség olyan lánczáró adalék alkalmazása, amely a gyökök aktív végéhez kötődik, ezáltal megállítja a láncnövekedést. További lehetőség az úgynevezett peroxid-bontó adalékok, illetve bázikus diaminok alkalmazása; az utóbbiak sav-bázis reakciókkal akadályozzák meg a káros folyamatokat [1, 12, 24-27].

Az oxidációgátló adalékok főbb típusai a következők (M3. ábra): szterikusan gátolt alkil-fenolok, aromás diaminok, tercier-primer-aminok, alkil-cikloalkán-aminok. A szterikusan gátolt alkil-fenolok – például a 4-metil-2,6-di-tercier-butyl-fenol – fontos előnye, hogy a szterikus gátlás miatt oldhatóságuk lúgos kémhatású vízben nem számottevő. Az aromás diaminok nagyon aktív oxidációgátlók, mivel valamelyik imino-csoport hidrogénjét könnyen le tudják adni olyan sebességgel, amely megfelel a peroxid szabad gyökök képződési

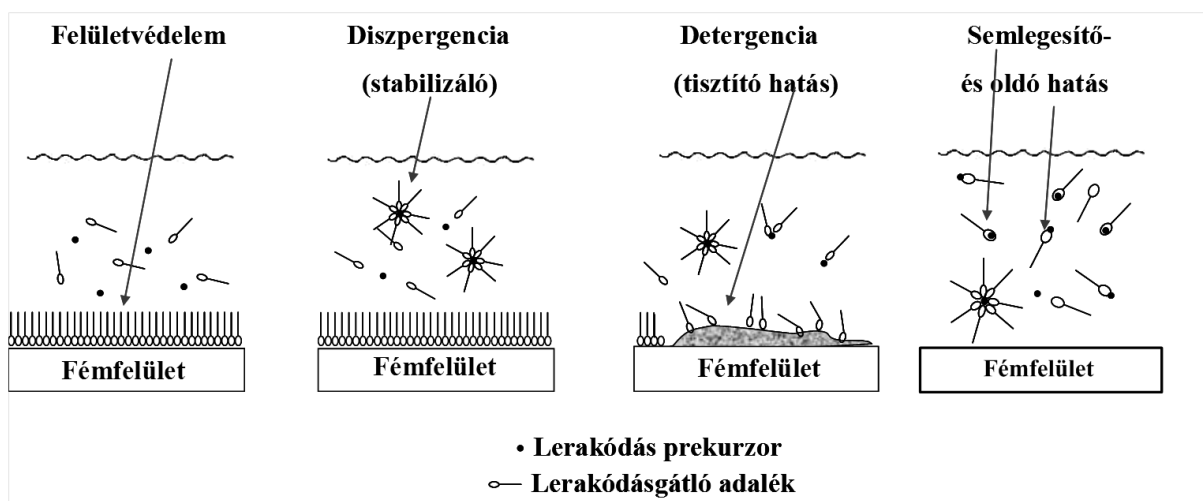
sebességének. Hátrányuk, hogy kissé oldódnak a gázolaj tárolótartályok vizében, ezáltal a hatóanyag ezen része hatástalanná válik. A tercier-primer aminok (pl.: tercier-oktil-amin, tercier-nonil-amin) számos előnnyel rendelkeznek: kiváló hő- és oxidációs stabilitásúak, nagyon bázikusak, alacsony fagyáspontúak, csökkentik az iszapképződést és akadályozzák a szín romlását is. Az említett előnyök és hátrányok miatt a legjobb hatás elérésére általában a különböző szerkezetű oxidációgátló adalékok elegyét alkalmazzák. Az adalékok jellemző alkalmazási koncentrációja 5-30 mg/kg [12, 24-27]. További oxidációgátló adalék típusokat az 1.2.2.2.2. fejezetben mutatom be részletesen.

1.1.2.2. *Detergens-diszpergens adalékok*

A dízelgázolajokban alkalmazott számos adalék közül kiemelten fontos szerepük van a detergens-diszpergens (DD) hatásúaknak. Ezek mennyisége teszi ki az adalékfelhasználás kb. 40-50%-át. Feladatuk a hajtóanyagellátó rendszer és az égéstér tisztántartása és tisztítása, azaz lerakódások kialakulásának megakadályozása, illetőleg azok eltávolítása a motor megfelelő működésének biztosítása érdekében [1, 4, 5, 9, 11]. Erre a célra különböző vegyületsorokat fejlesztettek ki, amelyek DD-hatékonyasága eltérő, és általában csak ezt az egy hatást fejtik ki a motorhajtóanyagokban. A DD-adalékok általában hosszú szénláncú vegyületek poláris csoporttal. Fontosabb vegyülettípusaik a zsírsav-amidok, alkil-(polialkenil)-borostyánkősav-imidek/-amidok/-észterek, poliolefin-aminok, Mannich-bázisok, poliéter-aminok stb. A motorhajtóanyagokban főleg a különböző poliizobutilén-mono- és bisz-borostyánkősav-imideket (PIB-mono- és bisz szukcinimideket), valamint ezek különböző arányú elegyeit használják [1, 28, 59-61]. A DD adalékok hatásmechanizmusát a 3. ábra mutatja be [9, 62].

Az adalékmolekulák a poláris csoportjukkal irányított kemisorpció révén a fémfelülethez kötődnek, lefedve azt megakadályozzák a felszíni lerakódások képződését. Detergens hatásuk révén a kialakult lerakódásokat képesek a felületről eltávolítani. Diszpergálva tartják a hajtóanyagban lévő nem oldódó komponenseket azáltal, hogy a poláris részükkel a szennyező-részecskékre adszorbeálódnak, és a sztérikus hatás révén megakadályozzák a nagyobb agglomerátumok létrejöttét. A motorhajtóanyagban nem oldódó poláris jellegű anyagokat nem engedik kiválni, kiüledni. Ennek oka az, hogy az adalékból micelláris kolloid szerkezet jön létre, melybe a szennyező kolloid részecske elektrosztatikus-, vagy hidrogénkötéssel beépülhet, miközben a micella mérete megnő. A felhasználás során

keletkező savas anyagokat bázikus csoportjaikkal kémiaiilag semlegesítik, vagy a micellákba zárják, és így hatástalanítják [4, 5, 9, 62].



3. Ábra
A detergens-diszpergens adalékok hatásmechanizmusa

A detergens-diszpergens adalékok alkalmazása számos előnyt biztosít a felhasználók számára. Ezek a következők [1, 9, 11]:

- egyenletes motorhajtóanyag befecskendezés (lerakódások megakadályozása),
- kevésbé meredek nyomásemelkedés kisebb zajjal,
- gyorsabb égés,
- nagyobb teljesítmény,
- kedvezőbb menettulajdonságok,
- a gázolaj fogyasztás és a fenntartási költségek csökkentése a karbantartási intervallum növelésével,
- kisebb emisszió.

Az újabb környezetvédelmi előírásokat csak nagy hatékonyságú detergens-diszpergens adalékokkal lehet kielégíteni, amelyek hosszabb távon nem csak a motor tisztításáért és tisztántartásáért felelősek, hanem a hajtóanyag-fogyasztást is csökkentik.

A DD adalékok legelterjedtebben alkalmazott képviselőit, a szukcinimid típusú adalékokat főleg termikus technológiával állítják elő, amelynek számos hátránya van: a közbenső terméket szűrni kell gyantás melléktermékek miatt, és nagy az energiaigénye is stb. Ezen hátrányok kiküszöbölésére a Pannon Egyetem MOL Ásványolaj- és Széntechnológiai Intézeti Tanszéken (a továbbiakban Tanszék) egy új, gyökös iniciálású technológiát dolgoztak

ki a szukcinimidek előállítására. Ennek segítségével olyan DD adalékokat állítottak elő, amelyek a kereskedelmi adalékokkal összehasonlítva egyértelműen hatékonyabbnak bizonyultak [59]. A számos elvégzett kísérlet során a poliolefinok közül az $\overline{M}_n$ = kb. 800-1300 átlagos molekulatömegű PIB-et ítélték a legalkalmasabbnak olyan erősen poláris molekulaalkotóval is rendelkező adalékszerkezetek kialakítására, amelyek az izoparaffin szénhidrogéneket nagy részarányban tartalmazó korszerű motorhajtóanyagokban kiválóan oldódnak, és képesek a poláris részük segítségével a szennyeződések stabil diszperzióban tartani. Az eredményeket számos közleményben és előadásban ismertették [pl.: 59, 209]. Ezen kutatások alapján az elmúlt években a Tanszéken részvételemmel a gyökös iniciálású technológia alkalmazásával olyan többfunkciós adalékot fejlesztettek ki, amely szerkezetében zsírsav-metil-észter molekulaalkotót is tartalmaz. Az új adalék nemcsak megfelelő detergens-diszpergens hatékonysággal rendelkezik, hanem kiegészítő kenőképeségjavító és korróziógátló tulajdonságú is. A kedvező kiegészítő hatásokat főleg a metil-észter funkció csoport jelenléte okozza [2-5].

A detergens-diszpergens adalékok jelentősége rendkívül kiemelt a biodízelek gázolajba történő bekeverésének következtében. A biodízel savas karakterű, és bomlása során is savak keletkeznek (ezen folyamatokat részletesen bemutatom a 1.2.2.2.1 és a 1.2.2.2.2 fejezetekben). A detergens-diszpergens adalékok nagy része pedig bázikus karakterű, így a savakkal reakcióba léphetnek. Ullmann és munkatársai [63] vizsgálták a korszerű, közös nyomócsöves Diesel-motorok injektorjain található lerakódásokat (M4. ábra). Spektroszkópiai vizsgálatok (GPC, FTIR, SEM/EDS) segítségével megállapították, hogy ezek a következők lehetnek: öregített zsírsav-észterek, szukcinimid típusú adalék savas motorhajtóanyag komponensekkel alkotott polimer reakciótermékei, továbbá a nátrium szennyeződések zsírsavakkal alkotott szappanai.

A detergens-diszpergens adalékok hatékonyság-vizsgálatának egyik legfontosabb módja a motorteszt. Jelenleg a Peugeot XUD-9 és a DW-10 motorvizsgálatok az elfogadottak [32]. A régebbi tesztmotor - az XUD-9 - egy 1,9 liter hengerűrtartalmú szívómotor, míg a DW-10 2,0 liter hengerűrtartalmú, Siemens Euro 5 injektorral felszerelt közös nyomócsöves Diesel-motor (maximális befecskendezési nyomás: 1600 bar). A CEC (Co-ordinating European Council for the development of performance tests for transportation fuels, lubricants and other fluids) 2008 márciusában fogadta el az F-98-08 injektor lerakódást vizsgáló tesztet, amely során az újabb DW-10 motort alkalmazzák gázolajok, biodízel-tartalmú gázolajok, valamint lerakódásgátló adalékok vizsgálatára [64].

1.2. Dízelgázolajok biokomponensei

Dízelgázolajok biokomponensei olyan biomassza eredetű motorhajtóanyagok, amelyek önmagukban vagy fosszilis dízelgázolajokba bekeverve Diesel-motorok hajtására alkalmasak. A bioüzemanyagok jelentősége napjainkban egyre inkább nő, mivel használatukkal csökkenthető a kőolajtól való függőség, növelhető az energiaellátás biztonsága és bizonyos esetekben az üvegházhatású gázok kibocsátása is mérsékelhető stb.

Az Európai Unió kiemelt figyelmet fordít a bioeredetű motorhajtóanyagok kutatására és alkalmazására, az előbb említett célok elérésre érdekében. Az Európai Tanács és Parlament által megfogalmazott 2003/30/EC direktíva egyik fő javaslata az volt, hogy a tagállamok biztosítsák egy minimális arányú (energiatartalomra vonatkoztatva 2005-re 2 %, 2010-re 5,57 %) biomassza eredetű vagy egyéb megújuló forrásból származó motorhajtóanyag bekeverését a közlekedési célú hajtóanyagokba [65]. Az EU - felismerve az első generációs bio-motorhajtóanyagok számos hátrányát - 2006-ban kiadta a COM (2006) 34 „A biohajtóanyagokra vonatkozó uniós stratégiát”, majd 2009-ben a 2009/28/EC és és 2009/30/EC direktívákat, amelyek előtérbe helyezték a második generációs bio-motorhajtóanyagok (1. táblázat) kutatását, fejlesztését és felhasználását [65-68], és felülvizsgálták a 2003. évi direktíva iránymutatásait is.

Diesel-motorok alternatív hajtóanyagaként elsőként a növényolajok közvetlen alkalmazhatóságát vizsgálták. A növényolajok azonban fizikai és kémiai tulajdonságaik miatt sok problémát okoztak. Ezek kiküszöbölésének érdekében a növényolajok szerkezetét katalitikus átalakítással a fosszilis eredetű dízelgázolajéhoz hasonlóvá próbálták tenni. Egyik lehetséges megoldásként az alkohol (főleg metanol) jelenlétében végzett homogén katalitikus átészterezés kínálkozott, amelynek során zsírsav-metil-észterek keletkeznek. A termék biodízel néven került a kereskedelmi forgalomba. A biodízelek azonban még mindig számos hátrányos tulajdonsággal rendelkeznek a fosszilis dízelgázolajokhoz képest (nagyobb CFPP, nagyobb viszkozitás, hidrolízis érzékenység korrózió, tárolási problémák, kisebb energiatartalom stb.). A növényolajok átalakításának másik lehetősége azok célirányos katalitikus hidrogénezése gázolaj forráspont tartományba eső, nagy cetánszámú (75-85) normál- és izoparaffinok elegyévé, ún. biogázolajjává [69-77]. Az így nyert termék más tulajdonságai a fosszilis dízelgázolajokéival közel azonosak, stabilitása megfelelő, ezért Diesel-motorokban minden korlátozás nélkül felhasználható.

A Diesel-motorok hajtására használt alternatív motorhajtóanyagok kifejlesztését, felimerését és alkalmazásba vételét korszerű osztályozási rendszerbe foglaló 1. táblázatot témavezetőm - Dr. Hancsók Jenő - dolgozta ki [69].

1. Táblázat
Diesel-motorok bio-motorhajtóanyagainak korszerű osztályozási rendszere

Generáció			
Első	Második	Harmadik	Negyedik
• növényolajok • biodízelek • bioetanol • előzőek elegyei	• biogázolajok (növényolajok izomerizáló hidrogénezése) • bioetanol lignocellulózsból • biometán (biogáz)	• szintetikus biogázolajok szintézisgázból • bioetanol bioeredetű szintézisgázból • bioközéppárlatok (lepárlási bio-olajok hidrokrakkolása) • bio-paraffinok szénhidrátokból • dimetil-éter (DME)	• biohidrogén • szintetikus biometán • biometanol • bio elektromos áram (közvetett módon energia-telepekhez) • még nem ismertek

1.2.1. Növényolajok közvetlen alkalmazása

Rudolph Diesel az 1900-ban Párizsban tartott világkiállításon mogyoróolajjal üzemeltette az általa tervezett motort. Tehát a növényolajok, mint megújítható forrásból származó biomotorhajtóanyagok közvetlen alkalmazhatósága már maga a Diesel-motor megszületése óta mint lehetőség fennállt. Ezzel a megoldással főleg az 1930-as és '40-es években, valamint a második világháború alatt foglalkoztak. A Diesel-motor hosszabb távon növényolajjal való üzemeltetése során azonban számos probléma jelentkezett: kokszképződés az injektorcsúcson, lerakódások az égéstérben, motorolaj gyorsabb minőségromlása, dugattyú lehúzógyűrű beragadás stb. A növényolajok közvetlen alkalmazására irányuló kutatásoknak azonban főleg a kőolaj alapú dízelgázolaj viszonylag alacsony ára vetett véget. Az 1970-es olajválság következtében a kutatások újra megindultak, és a 30-40 évvel korábban is tapasztalt problémák ismét jelentkeztek, azonban ekkor még komolyabban, hiszen a közvetlen befecskendezésű motorok még érzékenyebbek a lerakódásra, mint a közvetett befecskendezésű elődeik. A probléma fő oka a növényolajoknak a fosszilis dízelgázolajokhoz képest nagyobb viszkozitása és kisebb illékonyasága. Ezek a tulajdonságok a növényolajok molekulaszervezetéből adódnak [68, 78, 79].

1.2.2. Biodízelek

A növényolajok katalitikus átészterezése viszonylag könnyen megvalósítható, és ezért iparilag gyorsan bevezethető technológiának bizonyult. Az átészterezés célja, hogy a gázolaj szénhidrogén molekuláihoz hasonló molekulatömegű vegyületeket kapjunk. Ezáltal a növényolajok nagy molekulatömegéből adódó motorikus problémák nagy része kiküszöbölhető.

1.2.2.1. Biodízelek alapanyaga és előállítása

A biodízelgyártás fő alapanyagai a növényolajok, állati zsíradékok (vágóhidak, fehérjefeldolgozók), használt sütőolajok és zsírok, sztearinsav származékok (pálmafeldolgozás), szennyvíztisztítók „barnazsíradéka” stb. Az olajokat és zsírokat 90-98 %-ban trigliceridek alkotják. A trigliceridek molekulatömege lényegesen nagyobb és eltérő szerkezetűek, mint a fosszilis dízelgázolaj molekuláié. A zsírsavakat a szénatomszámuk és a bennük lévő kettőskötések száma szerint osztályozzuk; például a C18:3 (linolénsav) egy 18 szénatomszámú zsírsav, amelyben 3 darab kettős kötés található. Néhány, a biodízelgyártás alapanyagaként használt olaj jellemző zsírsavösszetételét az M5. táblázatban foglaltam össze [80-87].

Napjainkban biodízelgyártás alapanyagaként a természeti adottságok miatt Európában a repcét és a napraforgót, Amerikában a szóját, Ázsiában pedig főként a pálmát használják. A világ olajnövény előállításának megoszlását az M6. ábrán mutatom be [88]. Az ENSZ egy legutóbbi kiadványa óva inti a kormányokat az energia-növények alkalmazásának emberi és környezeti hatásaival kapcsolatban. A jövőben a biodízel gyártás alapanyagaként a hulladékokat részesítenék előnyben, mint például a használt sütőolajokat, a hulladék állati zsíradékokat és egyéb, nem élelmiszcélú alapanyagokat [82-87]. Lényeges kérdés azonban ezen alapanyagok minősége, gyűjthetősége és mennyisége.

A zsírsav-metil-észterek előállítása során az alapanyagot metanollal vagy etanollal (1,0-3,0 mol alkohol/mol zsírsav) 0,5-5,0 % katalizátor jelenlétében átészterezik. Katalizátorként alkalmazhatnak lúgot (nátrium- vagy kálium-hidroxid, nátrium-metilát, kalcium-oxid, hordozós bázikus katalizátorok), savat (szerves és szervetlen savak, kénsav, szulfonsavak) vagy enzimeket. Az átészterezést 30-200 °C hőmérsékleten végzik. A reakció során a

trigliceridekből főtermékként monoalkil-észterek (biodízel) keletkeznek, míg a melléktermék a glicerín (M7. ábra) [89-100].

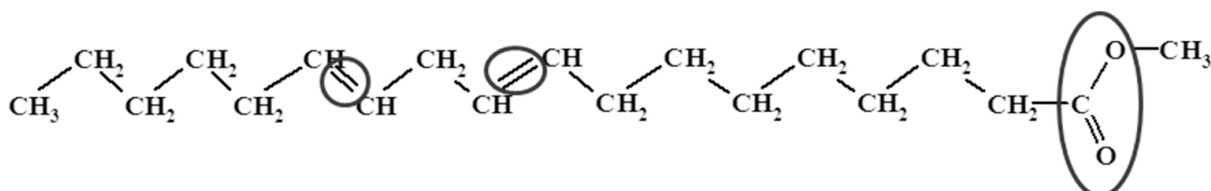
A biodízelgyártás kinetikáját Schwab és mtsai, valamint Friedman és mtsai írták le részletesen cikkeikben még 1986-87-ben. A reakció mechanizmusa a következő (M8. ábra): a triglicerid először digliceriddé, majd monogliceriddé, végül pedig glicerinné alakul, minden egyes lépésnél egy-egy mól észter keletkezik [101]. A lúg katalizátor segítségével végzett átészterezés (M9. ábra) első lépéseként az alkoholból képződött metoxi-ion kapcsolódik a trigliceridhez. A második lépésben a közbenső termék reagál egy alkohollal, amiből egy anion keletkezik. Az utolsó, harmadik lépésben, a közbenső termék zsírsav-alkilészterre és digliceridre esik szét. Ha a lúg katalizátorokat (például: NaOH, KOH, K_2CO_3) alkohollal elegyítjük, akkor alkoxi csoport alakul ki, ami az átészterezés valódi katalizátora. Ha azonban kis mennyiségű víz van a rendszerben, úgy ezekből inaktív szappanok képződnek az átészterezés során.

A legelterjedtebb technológia biodízel előállítására az olajok és zsírok lúgos, illetve savas átészterezése. A technológia hátránya a nagy mennyiségben keletkező glicerín melléktermék hasznosításának kérdése, a viszonylag nagy vegyszer felhasználás és a jelentős mennyiségű szennyvíz kezelése. Ezen hátrányok kiküszöbölésére az újabb kutatások a triglicerid tartalmú alapanyagok heterogén és enzimkatalitikus átészterezésére irányulnak. A megfelelő enzimek kiválasztása után azokat tisztítani, majd immobilizálni kell a biodízelgyártás előtt. Az enzimek aktivitásának megőrzése és újrafelhasználhatóságának érdekében figyelmet kell fordítani a reakciókörülményekre (folyamatosan kis mennyiségű víznek jelen kell lennie a rendszerben, átészterezéskor a szükséges metanol/triglicerid molarányt folyamatosan szabályozni kell a metanol enzimmérgező hatása miatt) és az enzim megfelelő regenerálására [102-105]. A heterogén katalitikus átészterezés időközben ipari méretekben is megvalósult [106].

A biodízel előállítására használt meglévő technológiák hatékonyságának javítására, a keletkező glicerín hulladék felhasználására, továbbá új eljárások keresésére jelenleg is folynak kutatások világszerte. Az egyik legújabb kutatási irány az algákból történő biodízel előállítása, amely a jövőben várhatóan még több figyelmet fog kapni. Ennek oka, hogy számítások szerint az egységnyi területre vonatkoztatva nagyobb biodízel hozamot lehet elérni, mint az olajnövényekkel. [82-87]. A megbízható tapasztalatok és a mindenre kiterjedő figyelemmel készített teljes életciklus elemzés (pl. környezetvédelmi szempontból) még hiányzik.

1.2.2.2. Biodízelek minőségi jellemzői a fosszilis dízelgázolajokéval összehasonlítva

A biodízelek alkalmazástechnikai jellemzői – molekulaszerkezetükből (4. ábra) adódóan - eltérnek a fosszilis eredetű dízelgázolajokétól. Az M10. táblázatban két motorhajtóanyag legfontosabb tulajdonságait foglaltam össze [79, 82, 84, 90, 107-112].



4. Ábra
A biodízelek molekulaszerkezete

A biodízelek jelenleg a legszélesebb körben alkalmazott dízelgázolaj biokomponensek. Számos technikai, környezeti és stratégiai előnyük van, azonban molekulaszerkezetükből adódóan sok hátrányuk is [70-73, 79, 82, 85, 107, 109, 110, 113-126]. A biodízelek előnyös tulajdonságai a hagyományos dízelgázolajhoz képest a következők: biolebonthatóak, nem mérgezőek, viszonylag magas a lobbanáspontjuk, nem tartalmaznak rákkeltő, többgyűrűs aromás vegyületeket, égésük kedvezőbb a motorban. Meg kell említeni a biodízelek számos hátrányos tulajdonságát is. A legfontosabbak a következők: nagyobb viszkozitás, nagyobb sűrűség, kisebb egységre vonatkoztatott energiatartalom, rosszabb hidegfolyási tulajdonságok, rossz hő- és oxidációs stabilitás, hidrolízis-érzékenység, nagyobb NO_x emisszió, nagyobb kokszolási maradék, foszfor-, Na-, K-, Mg-, Ca-tartalom stb.

Alapvető, lényeges szempont a megfelelő minőségű motorhajtóanyag ellátás biztosítása. Az EN 590:2009+A1:2010 szabvány (M1. táblázat) legfeljebb 7 v/v% biodízel bekeverését engedi meg, és előírja, hogy a bekevert biodízelnak minden esetben meg kell felelnie az MSZ EN 14214:2009 szabvány előírásainak (M11. táblázat). Természetesen, a dízelgázolajnak a biokomponens bekeverése után is ki kell elégítenie az érvényes szabvány előírásait. Az M12. táblázatban összefoglaltam az MSZ EN 14214 szabványban előírt határértékek be nem tartásából következő lehetséges alkalmazástechnikai hátrányokat [10, 68, 126].

Fontos megjegyezni, hogy a motor- és járműgyártók a biodízel bekeverését eltérő koncentrációban engedélyezik a garancia elvesztése nélkül. Általánosságban mindegyik járműgyártó garanciát vállal 5 v/v% biodízel alkalmazása esetére, azonban az ennél nagyobb koncentrációban történő alkalmazásról eltérőek az álláspontok [85, 127, 128]. A 2006

szeptemberében kiadott Worldwide Fuel Charter [129], mely összefoglalja az autógyártók elvárásait, szintén ismerteti a biodízelek alkalmazástechnikai hátrányait. A biodízel bekeverési koncentrációját az 1-3 kategóriákban (EURO 3 és annál kevésbé korszerű motorok) legfeljebb 5 v/v%-ig ajánlja, míg a 4. kategóriában (EURO 4 és EURO-5 motorok) egyáltalán nem ajánlja. Jelenleg folyamatban van a Worldwide Fuel Charter következő kiadásának véglegesítése, a munkapályában [130] (2012. december) a 4. kategóriában legfeljebb 5 v/v% biodízel alkalmazást ajánl. A jövőbeni motorok igényeig megfogalmazó 5. kategóriában egyáltalán nem ajánlja a biodízel bekeverését, hanem előtérbe helyezi a növényolaj és egyéb természetes trigliceridek katalitikus hidrogénezésével előállított izo- és normál-paraffinok elegyének alkalmazását. A motor- és járműgyártók igényeit tükröző Charta-t először 1998-ban adták ki, a motorhajtóanyag minőség globális harmonizációja érdekében. A megfogalmazott motorhajtóanyag minőségi előírások célja, hogy minél jobban tükrözze a piaci feltételeket, valamint a járművek és motorjaik követelményeit. A Worldwide Fuel Charter Committee által 2009-ben kiadott Biodiesel Guideline [131] a biodízelekkel szemben támasztott követelmények változtatását javasolja, többek között a Rancimat indukciós periódus minimális előírásának 6 h-ról 10 h-ra történő szigorítását. Kimondja továbbá, hogy a kompressziógyújtású belső égésű motorokban maximum 5 v/v% biodízel tartalmú dízelgázolaj alkalmazható.

Összegezve a biodízeleknek a motor működésére és a motorolaj hatékonyságára gyakorolt hatásait a gépjármű főbb gépegységei szerint csoportosítva a következőket lehet megállapítani [85]:

- Biodízel hatása a motorhajtóanyag ellátó rendszerre: lerakódás az injektoron, szűrőeltömődés, hajtóanyagszivattyú élettartamának csökkenése, szerkezeti anyagokkal való összeférhetetlenség, stabilitási problémák, kedvezőtlen hidegtulajdonságok, detergens és habzásgátló adalékok hatékonyságának csökkentése.
- Kipufogórendszerre gyakorolt negatív hatások: utóátalakító katalizátor mérgezése, NO_x kibocsátás növekedése, nagyobb fogyasztás miatt több kipufogógáz.
- Kenőanyagokra gyakorolt hatások és következmények: motorolaj hígulása, korrózió, oxidáció, szeleplerakódás, zagyképződés, kopás stb.

1.2.2.2.1 Oxidációs- és termikus stabilitás

A biodízelek termikus és oxidációs stabilitásának tanulmányozása, a degradáció során végbemenő kémiai folyamatok megismerése rendkívül fontos a biodízel megfelelő

minőségének biztosítása érdekében. Sok esetben a megfelelő stabilitás eléréséhez és fenntartásához oxidációgátló adalékok alkalmazása szükséges. Ezek nem tudják megakadályozni, hanem csak késleltetni a degradációs folyamatok beindulását. A biodízel nagy oldóképessége miatt a csővezetékben, tartályokban található szennyeződések eltávolítja, ezáltal minősége romlik, stabilitása csökken. Hosszú távú tárolás során a szabványban előírt oxidációs stabilitás biztosításának érdekében is szükséges oxidációgátló vegyületek alkalmazása.

Biodízelek autooxidációját a szénláncban lévő kettőskötések okozzák. A telítetlen zsírsavak autooxidációja különböző sebességgel megy végbe, attól függően, hogy hány darab, illetve milyen helyzetűek a telítetlen kötések: az allil-helyzetű kettőskötések rendkívül hajlamosak az oxidációra, a bisz-allil-helyzetűek (M13. ábra) pedig még annál is jobban. A 18 szénatomot tartalmazó zsírsav-észterek (metil-, etilészter) oxidációs sebességének relatív sorrendje a következő: oleátok $1 <$ linolátok $41 <$ linolenátok 98 [132]. A relatív oxidációs hajlam rendkívül fontos, hiszen a biodízelek alapanyaguktól függően akár 85% oleátot, 69% linolátot és 10% linoleátot tartalmazhatnak (M5. táblázat).

Knothe egyik közleményében ismerteti [133], hogy a biodízelek oxidációja során a képződő gyökök milyensége és a kettőskötések geometriája nagyban befolyásolja a keletkező bomlástermékek minőségét. A kettőskötést tartalmazó molekulák elsődleges oxidációs termékei az allil-hidroperoxidok. Ezekben a termékekben a kettőskötések vándorolhatnak vagy cisz-transz izomerizáción mehetnek keresztül. A hidroperoxidok nem stabilak, bonyolult bomlási folyamatok során többféle másodlagos oxidációs termékké alakulhatnak: aldehidekké, savakká, dimerekké. A másodlagos bomlástermékek keletkezését több tényező befolyásolja, ilyen például az emelt hőmérséklet, a fény, különféle fémek, iniciátorok jelenléte stb.

Az oxigén két formában lehet jelen a degradáció során, ezáltal kétféle oxidáció mehet végbe: auto-oxidáció és foto-oxidáció. A foto-oxidáció több nagyságrenddel gyorsabb, mint az auto-oxidáció. Az auto-oxidáció általában egy bizonyos ideig, az indukciós ideig lassú, majd gyors. Az antioxidánsok nem akadályozzák meg az oxidációs folyamatokat, csak lelassítják azokat. Hatásmechanizmusukat tekintve kétfélék lehetnek: a reakciók kezdetét késleltetik, vagy megakadályozzák a láncvívó reakciókat. Biodízelek antioxidánsai lehetnek a bennük jelen levő természetes antioxidánsok vagy mesterségesek.

Knothe, aki nagy részletességgel foglalkozik kutatásai során a biodízelekben található észterek jellemzőivel, a biodízelek tárolási stabilitásával kapcsolatban a következő

megállapításokra jutott [93, 113, 133-135]: A kinematikai viszkozitás, a peroxidszám, a savszám és a sűrűség nő a biodízelek tárolása során, míg a fűtőérték csökken. A biodízelek viszkozitásának és savszámának változása korrelál azok Rancimat indukciós periódusával; ez utóbbi a biodízel alapanyagától nagymértékben függ. A peroxidszám kevésbé alkalmas az oxidáció vizsgálatára, mivel eleinte nő, majd csökken a másodlagos oxidációs termékek képződése miatt. Összefoglalva az összegyűjtött információkat a kutató megállapította, hogy a **biodízel minősége és a tárolási körülmények együttesen határozzák meg a tárolt anyag oxidációs stabilitását**. Megemlíti továbbá, hogy a biodízelek stabilitásának nyomonkövetésére alkalmazott különböző spektroszkópiai módszerek (NMR, IR, UV-VIS) közül az infravörös spektroszkópia tűnhet ígéretesnek, érdemes tehát ezt tovább vizsgálni [133].

A biodízelek oxidációs stabilitásának növelésére több lehetőség van: az egyik legáltalánosabb az oxidációgátló adalékok alkalmazása, a másik a biodízel összetételének módosítása. Ez utóbbit vizsgálta Falk és Meyer-Pittroff [136], a müncheni egyetem kutatói, akik frakcionált desztillációval, kristályosítással és hidrogénezéssel csökkentették a biodízelek telítetlen vegyületeinek mennyiségét. Hidrogénezéssel nagy oxidációs stabilitású és alacsony folyáspontú terméket tudtak előállítani viszonylag rövid reakcióidő alatt.

Park és munkatársai [137] vizsgálták különböző alapanyagokból (repce-, pálma- és szójaolaj) előállított biodízel elegyek hidegszűrhetőségi határhőmérsékletének (CFPP) és oxidációs stabilitásának a zsírsavösszetételtől való függését. A kutatók cikkükben háromszögdiagramon ábrázolták a háromkomponensű elegyek hidegszűrhetőségi határhőmérsékletét és Rancimat indukciós periódusát (M14. ábra). Megállapították, hogy az egyes biodízelek oxidációs stabilitását és hidegszűrhetőségi határhőmérsékletét lényegesen lehet javítani kevés, de kedvezőbb tulajdonságú biodízel bekeverésével.

A szakirodalomban fellelhető információk szerint a zsírsav-metilészterek oxidációját infravörös spektroszkópiai módszerrel vizsgálva a kutatók az 1740 cm^{-1} hullámhossznál megjelenő karbonil csúcs segítségével követték nyomon a biodízelek oxidációját [138-141]. A spektrumon változásokat tapasztaltak a hidroxil-csoportok és a cisz-transz izomereket jelző csúcsok esetén is [142]. Megállapították, hogy a degradáció során peroxidok képződnek, amelyek aldehidekké, ketonokká és karbonsavakká bomlanak, valamint a zsírsav láncokkal reakcióba lépve dimereket és oligomereket képezhetnek [139]. A biodízelek oxidációja során tehát oxidatív polimerizáció is lejátszódik [140].

1.2.2.2.2 Biodízelek oxidációgátló adalékai

Az előző fejezetben leírtak alapján rendkívül fontos a különböző oxidációgátló adalékok alkalmazhatóságának vizsgálata. Az oxidációgátlókat eredet szerint két csoportra oszthatjuk: természetes és mesterséges.

A természetes antioxidánsok azon vegyületek, amelyek a biodízel alapanyagában természetes módon megtalálhatóak, ilyen például az E-vitamin, a karotén, a tokotrienol (α , β , γ , δ) és a tokoferol (α , β , γ , δ). Mesterséges antioxidánsként leggyakrabban TBHQ-t (terc-butil-hidrokinon), BHA-t (di-terc-butil-hidroxi-anizol), BHT-t (di-terc-butil-hidroxi-toluol) és PG-t (propil-gallát) adnak a biodízelekhez. A legújabb kutatások szerint a pirimidinok, pirodinok, fenolok és aminok is hatékony szintetikus antioxidánsok biodízelekben. A különböző antioxidánsok eltérő hatékonyságúak; alkalmazási koncentrációjuk általában 100-200 mg/kg [132]. Az adalékok szerkezetét az M15. ábra tartalmazza.

A legújabb kutatások szerint az eddig felsorolt, általánosabban elterjedt oxidációgátló adalékokon kívül Xin, Imara és Saka, a kyotoi egyetem kutatói, DPD-t (N,N'-difenil-p-feniléndiamin) is használtak szuperkritikus metanollal pórsáfrány, repce- és pálmaolajból előállított biodízelek antioxidáns adalékaként [143].

Dunn és munkatársai szójaolaj-metil-észterekkel kapcsolatban több kutatási eredményt is publikáltak [121, 144, 145]. Egyik cikkükben [145] 4 különböző származású szója-metil-észter mintát oxidáltak különböző hőmérsékleteken (max. 200°C) 0,5 cm³/perc levegő átbuborékolatása és folyamatos keverés mellett. A reakcióidő jelentősen befolyásolta a minták kinematikai viszkozitását, a reakcióhőmérséklet növelésének hatására pedig a minták kinematikai viszkozitása, savszáma, peroxidszáma és sűrűsége is nagymértékben nőtt, míg hidegfolyási tulajdonságaik alig változtak. Két oxidációgátló adalék hatékonyságát is vizsgálták. Ezek során azt tapasztalták, hogy mind az α -tokoferol, mind a TBHQ késleltette a biodízel minták oxidációját.

Egy másik közleményben Dunn [144] különböző antioxidáns adalékok hatékonyságát mutatta be szójaolaj-metil-észterben és szójaolaj-metil-észter-tartalmú dízelgázolajban. A vizsgált adalékok a következők voltak: α -tokoferol, TBHQ (terc-butil-hidrokinon), BHA (di-terc-butil-hidroxi-anizol), BHT (di-terc-butil-hidroxi-toluol) és PG (propil-gallát). A P-DSC vizsgálatok során biodízelekben a leghatékonyabbnak a PG-t, BHA-t és BHT-t találták, míg a legkevésbé hatékonynak az α -tokoferolt. Lényeges, hogy szójaolaj-metil-észter-tartalmú dízelgázolajokban - 10-50 % szójaolaj-metil-észter koncentráció esetén – a BHT és a PG adalékokat 2000-3000 mg/kg koncentrációban alkalmazva már zavarosodást és oldhatatlan

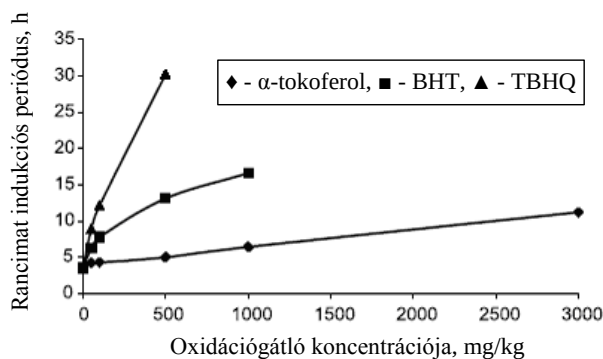
anyagok megjelenését okozták. A kutatómunka főbb megállapításai a következők voltak: a BHA nagyon aktív oxidációsgátló, de illékony, ezért alacsony tárolási hőmérsékleten alkalmazható hatékonyan. A TBHQ 3000 mg/kg-ig nem okozott kompatibilitási problémát, és a hatékonysága is megfelelő. A PG hatékony, de rossz az oldódási képessége. A BHT hatékony, de nem túlzottan kompatibilis, csak kis koncentráció esetén célszerű alkalmazni. Az α -tokoferol kompatibilis, de a vizsgált oxidációsgátlók közül a legkevésbé hatékony vegyület.

Ezen eredmények tükrében a **biodízel-tartalmú dízelgázolajok és a biodízelek oxidációsgátló adalékai közötti összeférhetőséget a jövőben célszerű részletesen vizsgálni.**

Kuala lumpuri kutatók, Yung Chee Liang és munkatársai [146], nyers és desztillált pálmaolaj-metil-észter oxidációs stabilitását vizsgálták. Megállapították, hogy a nyers pálmaolaj metil-észterek a bennük természetes módon megtalálható kb. 600 mg/kg E-vitamin miatt jobb oxidatív stabilitással rendelkeznek, mint a desztillált pálmaolaj-metil-észterek (E-vitamin < 50 mg/kg. Vizsgálták továbbá a természetes (α -tokoferol) és mesterséges antioxidánsoknak (BHT és TBHQ) a desztillált pálmaolaj-metil-észterek oxidációs stabilitására gyakorolt hatását is (5. ábra). A BHT és a TBHQ hatékonyabbnak bizonyultak, mint az α -tokoferol. Összehasonlítva a BHT-t és a TBHQ-t, az utóbbit találták hatékonyabbnak; ez a vegyületek molekula-szerkezetével magyarázható: a TBHQ aromás gyűrűjéhez két OH-csoport kapcsolódik, míg a BHT-jéhez csak egyetlen OH-csoport. Így, a TBHQ több helyet kínál a szabad gyökökkel való komplexek kialakulásához.

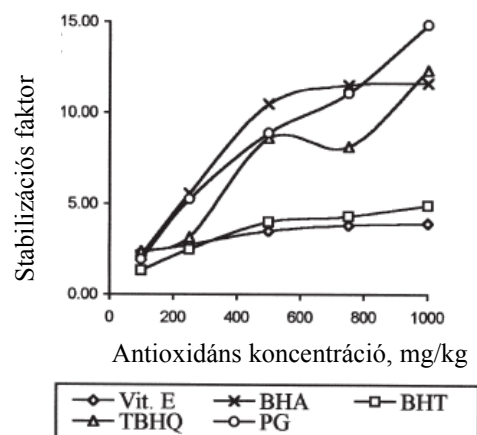
Malajziai kutatók, Loh és munkatársai [147], vizsgálták használt sütőolajból előállított biodízelek tárolási stabilitását. Ennek keretében tanulmányozták öt különböző (E-vitamin, BHT, BHA, TBHQ, PG) oxidációsgátló vegyület hatását, és részletesen kitértek az adalékok hatásmechanizmusának vizsgálatára is. Az antioxidánsok hatékonyságát az ún. stabilizációs faktorról fejezték ki, amely az antioxidánst tartalmazó biodízel indukciós periódusának és az antioxidánst nem tartalmazó biodízel indukciós periódusának hányadosa. Az adalékok hatékonysága használt sütőolajból előállított biodízelekben a 6. ábra alapján a következő volt: E-vitamin < BHT < TBHQ < BHA < PG. Az antioxidánsok elektronszívó tulajdonsága a funkcionális csoportjaik miatt a következő: COOR (PG) > OR (BHA) > OH (TBHQ). A hidroxil-csoportok száma szerint a vegyületek sorrendje a következő: PG > TBHQ > BHA. A PG ad le legkönnyebben protont, miközben kinon szerkezetűvé alakul, tehát ez az antioxidáns a leghatékonyabb használt sütőolajból készült biodízelek auto-oxidációjának csökkentésében. Az eredményeket a többi molekula szerkezetével szintén megindokolhatjuk: a BHA, TBHQ és PG vegyületeknek elektronszívó csoportjaik vannak para helyzetben, míg a BHT-nek

elektron-donor csoportja. A TBHQ kevésbé hatékony, mint a BHA, mivel a para helyzetű hidroxil-csoportja gyengébb elektronszívó hatású, mint a BHA azonos helyzetű –OMe csoportja.



5. Ábra

Desztillált pálmaolaj-metil-észter oxidációs stabilitása az adalékolás függvényében



6. Ábra

A stabilizációs tényező az oxidációgátló adalék koncentrációjának függvényében

A BHT-nek és a BHA-nak egy-egy hidroxil-csoportja van, de para helyzetben eltérő funkciós csoporttal rendelkeznek. A BHA –OMe csoportja elektronszívó hatást fejt ki, ezáltal az aromás gyűrű polarizáltabb, több elektron delokalizálódik az –OMe csoporthoz kapcsolódó szénatomnál (M16. ábra). Így a hidroxil-csoport könnyebben oxidálódik kinon szerkezetűvé. A BHT aromás gyűrűhöz kapcsolódó metil-csoportja azonban elektrondonor, ezáltal a kinon szerkezet kevésbé tud kialakulni, tehát kevésbé tudja leadni a protonját a szabad gyökök megkötésére. Ezzel magyarázható a BHT és a BHA eltérő hatékonysága.

1.2.2.2.3 Tárolási stabilitás

A biodízelekkel szemben támasztott egyik legfontosabb követelmény azok tárolási stabilitása. A növényolaj származékokban hidrolízis és oxidációs reakciók következtében minőségromlás következik be a tárolás során. Mivel a tárolási körülmények lényeges hatással vannak a biodízelek stabilitára, ezért rendkívül fontos a megfelelő gyártási körülmények, tárolás és elosztás biztosítása [90].

A biodízelek tárolási stabilitásának vizsgálata piacra kerülésükkel közel azonos időben elkezdődött. Számos kutató több éven át végzett kísérleteket biodízelek tárolhatóságát illetően, azonban ezek a vizsgálatok szinte kizárólag 100 % biodízelekre irányultak. A

biodízel-tartalmú dízelgázolajok tárolási stabilitásával kapcsolatban alig található információ a szakirodalomban.

Bondioli és munkatársai a 90-es évektől kezdve napjainkig folyamatosan publikáltak cikkeket a biodízelek tárolási-, valamint termikus- és oxidációs stabilitásával kapcsolatban. 1995-ben megjelent cikkükben [148] ellenőrzött feltételek mellett végezték repceolajból készült biodízel minták tárolását: a mintákat sötétben, két különböző hőmérsékleten (20 ° C és 40 ° C), üveg-és vas edényekben tartották, a minták egy másik részéhez vizet adtak. A 40°C-on tárolt, 0,1 %-nál nagyobb víztartalmú biodízelek savszáma 6 hónap után meredeken nőni kezdett. A közlemény legfőbb megállapítása, hogy a biodízelek tárolása során lényeges a savszám nyomon követése a korrózió megakadályozása érdekében.

Későbbi közleményeikben már részletesebben vizsgálták különböző származású biodízelek tárolási stabilitását, és megpróbálták különböző gyorsított eljárások és a valós tárolás között korrelációt keresni a tárolási stabilitás előrejelzésére. 2002-ben publikált cikkükben [149] a kutatók repce, napraforgó, faggyú és használt sütőolaj alapanyagból készült, 8 különböző biodízel tárolása során bekövetkező minőségromlást próbálták modellezni. A mintákat a vizsgálatok előtt leszűrték a már jelen levő oldhatatlan anyagok eltávolításának érdekében. [Jelenleg az ASTM D 4625 sz. szabványt biokomponens-mentes dízelgázolajok mesterséges öregítésére használják (43°C-on történő tárolás)]. A közleményben a kutatók ugyanezen módszer szerint végezték a mesterséges öregítést 24 hétig. Azt tapasztalták, hogy a minták kinematikai viszkozitása, peroxidszáma és savszáma minden esetben nőtt, viszont észter-tartalma csökkent (egyes esetekben akár 20 %-ot is). A minták savszámának változása alapján megállapították, hogy a savszám változása nem a kezdeti értéktől, hanem az oxidációs stabilitástól függ: minél nagyobb az oxidációs stabilitás, annál kisebb a savszám növekedésének mértéke. Ez a megállapítás azt erősíti meg, hogy **a biodízelekben a savak keletkezése nem hidrolízis, hanem főként oxidáció következménye.** A 24 hétig 43°C-on végzett öregítés következtében a minták egyike sem teljesítette a szabvány által előírt minőségi jellemzőket. A polimerizáció és a hidroperoxid képződés miatt csökkent a minták észter-tartalma. Érdekes információ, hogy az öregített repceolaj alapú biodízel mintákat 5%-ban izooktánban oldották, majd VIS spektrumukat vizsgálták: csak a klorofill (669 nm) és a karotén csúcs (400-500 nm tartományban) volt látható a spektrumon. Megállapították, hogy az öregítés idejének függvényében a csúcsokat már nem lehetett detektálni, mert a keletkezett oldhatatlan anyagok zavarták a minták spektrumának felvételét. Megállapították, hogy az ASTM D 4625 módszer alkalmas lehet a

biodízelek tárolási stabilitásának vizsgálatára, azonban a teszt hosszúsága miatt nem előnyös a használata, tehát szükség van egy gyorsított vizsgálat kidolgozására.

A BIOSTAB projekt keretén belül Bondioli és munkatársai egy olyan eljárás kidolgozását publikálták 2004-ben [150], amely célja egy gyorsított öregítési vizsgálat kidolgozása, amely korrelál az egyéves valós körülmények között végzett tárolással. 4 eltérő alapanyagú biodízelt választottak ki a kísérletekhez: repce, napraforgó, faggyú és használt sütőolaj átészterezésével nyert biodízeleket; mindegyikből egy nyers és egy desztillációval tisztított mintát készítettek. A kutatók által kifejlesztett gyorsított öregítési módszer a EN 14214 szabvány szerinti Rancimat módszeren alapul. A mérés kivitelezése a következő: 80°C-on a Rancimat készülék oxidációs cellájába 3 g mintát helyeztek úgy, hogy a 10 l/h levegő ne buborékoljon át a mintán, csak a felületén cserélődjön folyamatosan a levegő. A levegőt a szabadba vezették ki, és nem a vezetőképességmérő cellába.

A mintákat 24 órán át kezelték, majd mérték peroxidszámukat, észter-tartalmukat, polimer tartalmukat és oxidációs stabilitásukat. Azt tapasztalták, hogy a napraforgóolaj alapanyagú biodízelek észter-tartalma 7-10 %-kal csökkent a 80°C-on végzett öregítés után, a többi minta esetén a mérés hibahatárán belül változott. A peroxidszámok változását mérve megállapították, hogy 2 csoportba lehet osztani a mintákat: kedvező- és kedvezőtlen stabilitásúak (M17. ábra). A minták polimer-tartalmának vizsgálata nem adott értékelhető eredményt, abból következtetéseket nem lehetett levonni.

Összehasonlításként 1 évig reális tárolási körülmények között vizsgálták a biodízelek tulajdonságait is: a minták észter-tartalma csökkent, peroxidszámuk és polimer tartalmuk nőtt. A kutatók arra a fontos megállapításra jutottak, hogy a tárolás során valószínűleg a hidroperoxidok járulnak hozzá nagymértékben a minták Rancimat indukciós periódusának csökkenéséhez. A 80°C-on végzett öregítés és a tárolás során mért tulajdonságok alapján a kifejlesztett mesterséges öregítési módszert alkalmasnak találták a kis- és nagy stabilitású biodízelek megkülönböztetésére, de nem lehet reprodukálni a valós tárolás során bekövetkező változásokat, tehát nem alkalmasak a hosszú távú tárolás valós előrejelzésére, modellezésére.

Hong kongi kutatók, Vasudevan és Briggs [82] repceolajat metanollal, nátrium-hidroxid katalizátor jelenlétében átészterezték, majd az így nyert biodízel tárolási stabilitását vizsgálták 52 héten át, 4°C, 20°C és 40°C hőmérsékleten különböző tárolási körülmények között: levegőtől elzártan, levegővel érintkezve, 5% víz hozzáadásával levegőtől elzártan, 5% víz hozzáadásával levegővel érintkezve. A tárolás során mérték a minták savszámát és vizsgálták zsírsavösszetételét gázkromatográfia segítségével. A kutatók megállapították, hogy a

hőmérséklet és a levegővel való érintkezés együttesen jelentősen befolyásolja a biodízelek tárolási stabilitását. Ez a két tényező külön-külön csekély hatással van a minőségromlásra. A biodízelek víztartalmának növelése rontja azok stabilitását, azonban ez az előbb említett két másik körülményhez képest kisebb hatású.

Spanyol kutatók, Bouaid, Martinez és Aracil [151] vizsgálták három különböző növényolajból és használt sütőolajból előállított biodízelek tulajdonságainak változását 30 hónapos időtartam alatt. A biodízelek előállításának alapanyagai a következők voltak: nagy olajsavtartalmú napraforgóolaj, nagy erukasavtartalmú Brassica mustármagolaj, alacsony erukasavtartalmú Brassica mustármagolaj és használt sütőolaj. A mintákból 3 litert 30 hónapon keresztül szobahőmérsékleten, különböző körülmények mellett üvegedényekben levegőtől elzárva tároltak: a minták egy része napfény hatásának ki volt téve, másik része nem. A biodízelek jelölését, alapanyagait, tárolási körülményeit az M18. táblázatban, a mérési eredményeket az M19. ábrákon tüntettem fel. 6 hónap tárolás után a napfény hatásának kitett minták peroxidszáma lényeges növekedésnek indult. Főleg a 0,69%, illetve az 1% víztartalmú napraforgóolajból készített biodízelek peroxidszáma nőtt. A sötétben tárolt minták esetén körülbelül ugyanezt a tendenciát figyelték meg a kutatók. A biodízelek savszáma szintén nőtt a tárolás előrehaladtával. 12 hónap elteltével a sötétben tárolt minták savszáma nem haladta meg a szabványban előírt 0,5 mgKOH/g értéket. A használt sütőolajból készült biodízel savszáma folyamatosan, monoton növekvő tendenciát mutatott sötétben tárolva. A tárolás során a zsírsav-metil-észterek viszkozitása nőtt, mivel poláris, oxigén-tartalmú molekulák keletkeznek oxidáció hatására, amik gyantaképződéshez és lerakódások kialakulásához vezetnek. A kutatás eredményeit összefoglalva megállapították, hogy a víztartalom, a fény- és levegővel való érintkezés nagymértékben befolyásolja a biodízelek degradációját.

Biodízel-tartalmú dízelgázolajok tárolási stabilitásával kapcsolatban nagyon kevés közlemény foglalkozik. A témában tudományos cikkeket nem is nagyon lehet találni, inkább különböző kutatóintézetek biodízelekkel kapcsolatos jelentéseikben számolnak be röviden az elegyek tárolási stabilitásáról [152-154]. Egy tanulmányban a kutatók 2 különböző dízelgázolajba (az „A” jelű gázolaj közvetlen lepárlású, kis kéntartalmú, a „B” jelű 20% könnyű ciklusolaj-tartalmú gázolaj) keverték be biodízeleket 0-60% koncentrációban. Az ASTM D 4625 szabvány szerint 12 hétig 43°C hőmérsékleten öregítették azokat, majd mérték üledéktartalmukat (M20. melléklet). Megállapították, hogy az üledéktartalom növekedését egyértelműen a biodízel-tartalom növekedése okozta, nem pedig a gázolaj könnyű ciklusolaj tartalma.

A fejezetben ismertetett kutatási eredmények tükrében megállapítható, hogy a biodízelekben a degradációs folyamatok már közvetlenül a gyártás után megindulnak. Ezen folyamatok sebességét azonban lényegesen meghatározzák a tárolási körülmények, főleg az oxigén jelenléte gyorsítja meg a minőségromlást. Egy másik nagyon fontos következtetés, hogy nem csak a biodízelek víztartalma befolyásolja a savszám növekedését, mert a biodízelben a savak nem csak hidrolízissel, hanem főleg oxidáció által keletkeznek.

Több kutató megállapította [132-134, 151, 155], hogy a biodízelek oxidációs stabilitásával kapcsolatban a zsírsav-összetétel és az abból számított allil pozíció ekvivalens és bisz-allil pozíció ekvivalens hasznos információval szolgál. Egy allil pozíció ekvivalens 1 % zsírsavban található allil pozíciók számának felel meg (ld. 1. egyenlet); a bisz-allil pozíció ekvivalenst ezzel azonos módszerrel lehet kiszámítani [155]. Míg például a jódszám a telítetlen kötések mennyiségére ad információt, addig az allil pozíció ekvivalens és bisz-allil pozíció ekvivalens az oxidáció szempontjából reaktív pozíciók számát adja meg.

$$\text{Allil pozíció ekvivalens} = ap_a \times A_{Ca} + ap_b \times A_{Cb} + ap_c \times A_{Cc} + \dots \quad (1)$$

ahol ap_x az allil pozíciók száma a zsírsavban, A_{Ca} a zsírsav koncentrációja %-ban

Biodízel-tartalmú dízelgázolajok esetén a biodízel bekeverési koncentrációja és stabilitása lehet a meghatározó tényező, de ezt még szisztematikus kísérletsorozatok eredményeivel alá kell támasztani.

1.2.2.2.4 Hidrolízis-érzékenység

A biodízelek rendkívül könnyen abszorbeálják a vizet a levegőből, aminek hatására alkohollá és savvá hidrolizálhatnak. A metanol-tartalom növekedésével csökken a biodízelek lobbanáspontja, míg a savszám növekedésével csökken stabilitásuk [96]. A gyártás során a termékben maradt mono- és digliceridek, továbbá a glicerín emulzióban tartják a vizet és ezzel elősegítik a hidrolízist is [93, 132]. A legújabb kutatások szerint a **víztartalom növekedése kisebb mértékben segíti elő a zsírsav-metil-észterek savakká történő bomlását, mint az autooxidáció** [126, 148].

1.2.2.2.5 Mikrobiológia szennyeződés veszélye

A biodízel víztartalmának növekedésével egyidejűleg megnő a mikrobiológiai szennyeződés és az emulzióképződés veszélye is. Amennyiben a motorhajtóanyag víztartalma

meghaladja az oldhatósági határértéket, akkor a víz kiválik a tárolótartály alján. Az így összegyűlt víz és a motorhajtóanyag határán mikrobiológiai szennyeződés alakulhat ki: baktériumok, gombák és penészek telepedhetnek meg. A mikroorganizmusok nagy része a vízben él, de a szénhidrogén fázisból táplálkozik. A szénhidrogének lebontása során kiválások keletkeznek, amik szűrőeltömődést okozhatnak, de akár egyes baktériumok kén-hidrogént is termelhetnek, ami például a csővezetékek korróziójához vezet [156].

A mikrobiológiai szennyeződés veszélyének minimalizálása érdekében célszerű a biodízel vagy a biodízel-tartalmú dízelgázolajok tárolótartályainak folyamatos víztelenítése, és tisztántartása, valamint biocidok alkalmazása [157]. A leghatásosabb biocidok azok, amelyek mind a vizes-, mind a szerves fázisban oldódnak. Hatásukat azáltal fejtik ki, hogy gátolják a mikrobiológiai lebomlást és mérgezik a mikroorganizmusokat. Ilyen adalékok a ciklikus iminek, egyéb amin származékok (például a szukcinimidek), az imidazolinok, mint például az N,N'-metilén-bisz-5-metil-oxaazolidin. Néhány, a Dow Chemical Company által forgalmazott biocid adalék szerkezetét és elnevezését foglaltam össze az M21. ábrán.

A biocid adalékokkal szemben támasztott követelmények a következők: hosszabb távú hatás; jó oldódás vízben és szénhidrogénekben; hatékonyság kis koncentrációban; jó termikus és kémiai stabilitás; biztonság; utóátalakító-katalizátorokkal szembeni kompatibilitás; költséghatékonyság stb.

1.2.2.2.6 Biolebonthatóság

A biodízelek környezetvédelmi szempontból kedvező tulajdonsága, hogy molekulaszervezetéből adódóan biolebonthatósága lényegesen jobb, mint a fosszilis dízelgázolajé. Ez egyben hátránya is, hiszen a jobb biolebonthatóságot részben a rosszabb oxidációs stabilitása és nagyobb vízmegkötő hajlama okozza.

A fosszilis motorhajtóanyagok, növényolajok és biodízelek biolebonthatóságát összehasonlítva (M22. táblázat) megállapítható, hogy a biodízel bomlási sebessége a dízelgázolajénak közel négyszerese [84, 109, 158]. A dízelgázolajok vagy motorbenzinek a környezeti élő vizekbe jutva nagyon nehezen bomlanak le. A biodízel azonban motorbenzinbe vagy dízelgázolajba (M23. ábra) keverve kometabolizmus révén lényegesen meggyorsítja az elegyek lebomlását [159]. Tehát a biodízel nem csak önmagában bomlik le hamarabb a környezetben, mint a kőolaj alapon előállított motorhajtóanyagok, hanem szinergikus hatást fejt ki motorbenzinbe és dízelgázolajba keverve. A kutatók azt tapasztalták, hogy a

biolebonthatósági vizsgálatok során kapott kísérleti értékek jobbak az elméletiekénél, valamint az elméleti és gyakorlati értékek közötti különbség mértéke függ a bekeverési aránytól is.

A biodízel szerves oldószerként is felhasználható: oldja a kőolajat. Mudge és Perira, a wales-i egyetem kutatói, kísérleteik során megállapították, hogy a szója és repce biodízelek a szennyezett strandokon levő kőolaj eltávolítására alkalmasak lehetnek [160]. Laboratóriumi vizsgálataikban szennyezett homokot kezeltek biodízelrel, amely során a kőolaj lebomlása gyorsult. A zsírsavakat könnyen lebontják az ún. „in situ” baktériumok a β -oxidáció során. Ha a kőolaj szennyeződéshez biodízelt adnak, a rendelkezésre álló szén-forrást (kőolaj és biodízel) a mikroorganizmusok közösen metabolizálják, ezáltal meggyorsítható a kőolaj lebomlása.

1.2.2.2.7 Kinematikai viszkozitás

A Diesel-motorok hajtására alkalmazott motorhajtóanyagok egyik kiemelt fontosságú tulajdonsága azok kinematikai viszkozitása. Mivel a kinematikai viszkozitás és a porlaszthatóság fordítottan arányosak, és a porlaszthatóság növelésével nő az égés hatásfoka, ezáltal a motor teljesítménye, így előnyösebb az alacsony kinematikai viszkozitású motorhajtóanyag alkalmazása.

Kanadában Ejim, Fleck és Amirfazil [161], az albertai egyetem kutatói 7 különböző biodízel porlaszthatóságát vizsgálták önmagában, illetve dízelgázolajba bekeverve. Az eredmények alapján megállapították, hogy bármely 20 % biodízel-tartalmú dízelgázolaj elegyet lehet alkalmazni Diesel-motorokban, anélkül, hogy a motorban a porlasztás mértéke nagy mértékben változna. Az 5 % biodízel tartalmú dízelgázolaj elegyek esetén a porlaszthatóságban nem találtak különbséget. A minták tulajdonságának vizsgálata során azt találták, hogy porlaszthatóságot a minták kinematikai viszkozitása 90 %-ban befolyásolta.

Knothe szerzőtársaival a biodízelek és ezek dízelgázolajjal alkotott elegyeinek kinematikai viszkozitását nagy részletességgel tanulmányozta. A kutatók megállapították [135], hogy az oxigéntartalmú, azonos szénláncú vegyületek kinematikai viszkozitásának sorrendje a következő: $\text{COOH} \approx \text{C-OH} > \text{COOCH}_3 \approx \text{C=O} > \text{C-O-C} > \text{nincs oxigén}$ a vegyületben. A kutatók által vizsgált oxigéntartalmú vegyületek kenőképessége [162] pedig a következő sorrendben változott: $\text{COOH} > \text{CHO} > \text{OH} > \text{COOCH}_3 > \text{C=O} > \text{C-O-C}$.

A szerzők korábbi cikkükben [113] a zsírsav-alkilészterek (egyszeresen-, kétszeresen- és háromszorosan telítetlen zsírsav-észterek) viszkozitás-hőmérséklet összefüggését vizsgálták - 10 és 40 °C közötti hőmérséklettartományban. A kísérletekhez kereskedelmi gázolajat, szója-

biodízelt, valamint analitikai tisztaságú vegyszerekből előállított egyedi zsírsav-metil-észtereket használtak. Megállapították, hogy a rövidebb szénláncú zsírsavak hosszabb szénláncú alkohollal képzett észterei kisebb viszkozitásúak, mint a hosszabb szénláncú zsírsavak rövidebb szénláncú alkoholokkal alkotott észterei. Azt is tapasztalták továbbá, hogy a magas olvadáspontú észterek csak kismértékben befolyásolják az alacsony hőmérsékletű viszkozitást. Lényeges megjegyezni, hogy a gázolaj viszkozitás-hőmérséklet összefüggését legjobban megközelítő vegyület a metil-oleát (M24. ábra), tehát az olajsavban dús alapanyag – például a célirányos növény-nemesítéssel előállított nagy olajsavtartalmú napraforgóolaj – amely nemcsak kiváló hidegfolyási tulajdonságú, hanem a viszkozitása is a lehető legkedvezőbb.

1.2.2.2.8 Cetánszám

Az előző fejezetben már említett kutató, Knothe [134] vizsgálta az egyedi zsírsavak, illetve zsírsav-alkil-észterek cetánszámát, amelyet Ignition Quality Tester (IQT) segítségével mért. A legkedvezőbb hidegfolyási tulajdonságú, és emellett megfelelő cetánszámú zsírsav-metil-észter az olajsav-metil-észter (M25. táblázat).

1.2.2.2.9 Hidegfolyási tulajdonságok

A FAME-val kapcsolatos egyik leglényegesebb probléma azok hidegfolyási tulajdonsága, mivel alacsony hőmérsékleten a paraffin kristályok kiválása a motorhajtóanyag-szűrő eltömődését okozza. A biodízelek tulajdonságai nagyban függnek azok kémiai összetételétől, és ezáltal az előállítás alapanyagától. Mindegyik egyedi észtervegyület más-más tulajdonságokkal rendelkezik, ezért a végtermék, azaz a biodízel tulajdonságait a bennük található egyes zsírsav-alkil-észterek jellemzőinek eredője határozza meg. A biodízelek hidegfolyási tulajdonságai a telített vegyületek arányának csökkenésével javulnak, azonban ezzel ellentétesen változik stabilitásuk, cetánszámuk és NO_x emissziójuk (M26. ábra) [85, 114, 163].

1.2.2.2.10 Összeférhetőség tömítőanyagokkal és szerkezeti anyagokkal

A biodízelek vagy a biodízel-tartalmú dízelgázolajok a motorokban alkalmazott tömítőanyagokat és szerkezeti anyagokat megtámadhatják. Ennek hatására a tömítőanyagok nagyrészt megduzzadnak vagy megkeményednek, így tömítő funkciójukat már nem tudják ellátni. A szakirodalom szerint [149, 164-169] a nitril-származékok, a poliuretánok, a

polivinil-klorid nem, míg a fluorozott tömítőanyagok (fluorozott polietilén és polipropilén, teflon, nylon 6/6) legtöbb esetben ellenállnak a biodízelnak.

A biodízelek felhasználásának egy másik fontos kérdése azok összeférhetősége a fém szerkezeti anyagokkal. Számos szakirodalmi közlemény [170-172] számol be arról, hogy biodízel rézzel, illetve sárgarézzel való érintkezésekor erős elszíneződés, gyantaképződés és savszám-növekedés figyelhető meg. Szintén problémák merülnek fel ónnal, ólommal, bronzsal és cinkkel történő érintkezéskor, bár kisebb mértékben, mint a réz esetén. Az acél és alumínium szerkezeti anyagok összeférhetőek a biodízelrel, ezért a szállítás, tárolás és felhasználás során célszerű ezeket a fémeket alkalmazni.

1.2.2.2.11 Motorikus jellemzők

A biodízelek motorikus jellemzőit nagymértékben befolyásolják a fosszilis dízelgázolajokhoz képest eltérő tulajdonságai. A két motorhajtóanyag között az egyik leglényegesebb eltérés azok energiatartalma: biodízeleké kb. 37 MJ/kg, míg a dízelgázolajoké 42-43 MJ/kg; ez a különbség fogyasztásnövekedést eredményez. Emellett célszerű vizsgálni a motor teljesítményét, nyomatékát és károsanyag kibocsátását is.

Carraretto és munkatársai [107] egy iskolai kazánt üzemeltettek biodízelrel két téli szezonon keresztül, valamint egy autóbusz motorral végeztek fékpadi motorkísérleteket, majd ezt a motort városi autóbuszba visszaépítve valós forgalomban vizsgálták a biodízel hatását (M27. melléklet). A két kazán üzemelése között lényeges különbség nem volt, bár a biodízel tüzelésű kazán hatásfoka jobbnak bizonyult, mint a dízelgázolajjal fűtötté, ami kapcsolatban áll a kisebb füstgáz kilépő hőmérséklettel. A CO és CO₂ emisszió nagyjából azonos volt, az NO_x kibocsátást nem tudták mérni a teszt időtartama alatt.

A kutatómunka [107] részeként 2 darab közvetlen befecskendezésű, soros hathengeres Diesel-motorban vizsgálták 0, 20, 30, 50, 70, 80 és 100 % biodízel-tartalmú dízelgázolajok hatékonyságát, és a motor működésére gyakorolt hatását fékpadon. 100% biodízelrel történő üzemelés esetén hozzávetőleg 3% teljesítménycsökkenést és körülbelül 5% nyomatékcsökkenést figyeltek meg. A fajlagos motorhajtóanyag fogyasztás a teljes fordulatszám tartományban átlagosan 16%-kal megnövekedett a biodízel alkalmazása esetén. A motorfékpadi kísérletek után a 2 tesztelt motort visszaépítették a városi autóbuszokba, majd 30% biodízel-tartalmú dízelgázolajjal üzemeltették azokat. Referenciaként 2 másik, hasonló motorral felszerelt buszt választottak, amelyek normál dízelgázolajjal üzemeltek hasonló körülmények között. A biodízel-tartalmú dízelgázolajat használó autóbuszok fogyasztása

nagyobb volt, mint a dízelgázolajat használó buszoké. Az emissziókat illetően megállapították, hogy a biodízel használatával a HC és CO kibocsátás körülbelül 13,5%-kal és 3%-kal csökkent, ami valószínűleg a biodízel nagyobb oxigéntartalmának köszönhető. Az NO_x kibocsátás viszont közel 9%-kal nőtt, ami a más szakirodalmakban leírtaknak megfelel.

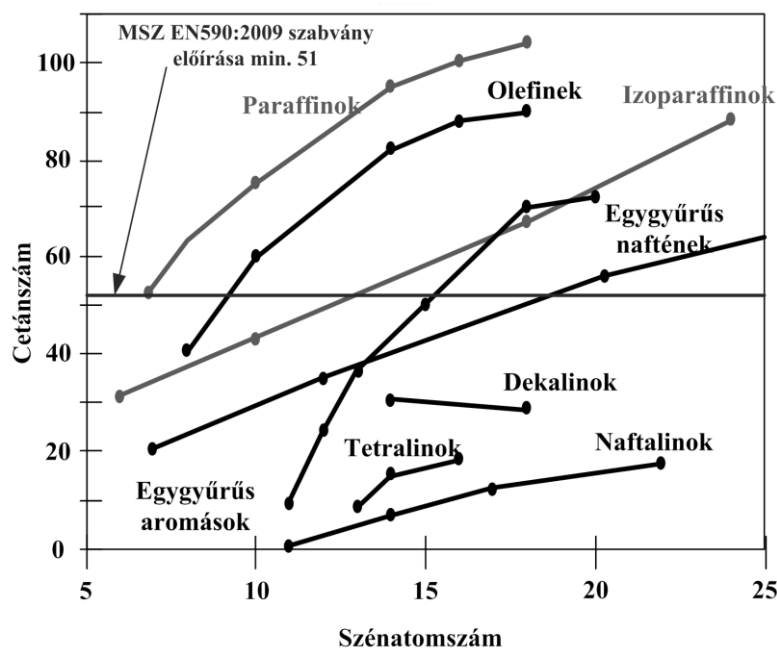
A Diesel-motorok NO_x kibocsátása az égési hőmérséklettel van kapcsolatban. Jha, Fernando és Filip [173], a Mississippi Állami Egyetem kutatói, a biodízelek NO_x kibocsátásának vizsgálatát úgy végezték el, hogy a biodízelekben található vegyületek, valamint biodízel-tartalmú dízelgázolajok láng hőmérsékletét mérték, és az adatokat elemezték. Megállapították, hogy a telített- és a rövidebb szénláncú vegyületek nagyobb láng hőmérsékletet eredményeznek, továbbá, hogy a telítetlen vegyületek koncentrációjának növelésével a motor fogyasztása megnőtt.

1.2.3. Biogázolajok

Az előző fejezetben részletesen ismertettem a biodízelek alkalmazásának számos előnyét és hátrányát a fosszilis dízelgázolajok tulajdonságaival összehasonlítva. A hátrányok kiküszöbölésére az igazi megoldást a második generációs biomotorhajtóanyagok jelentik, például a biogázolajok. Lásd az 1.2 fejezetben ismertett Diesel-motorok biomotorhajtóanyagainak korszerű osztályozási rendszere c. táblázat szerinti besorolást.

A szénhidrogének szerkezetükből adódóan eltérő tulajdonságokkal rendelkeznek. Ezek közül az egyik legfontosabb a cetánszám, amely a gázolajok öngyulladásra ad felvilágosítást. Ahogy az 7. ábrán látható, ebből a szempontból a legkedvezőbb vegyületek a paraffinok, olefinek és a nagyobb szénatomszámú egy-gyűrűs aromások (hosszú paraffin oldallánccal) [1, 9].

Humánbiológiai és alkalmazástechnikai szempontokból viszont egyértelműen a normál és izoparaffinok a legkedvezőbbek. Nem véletlenül, a gázolaj szabvány (M1. táblázat) csak ezen vegyületek koncentrációját nem korlátozza közvetlenül (pl.: aromások), vagy közvetetten (pl.: olefinek koncentrációját az oxidációs stabilitás korlátozza). Az izo- és normálpáráffinok tulajdonságai között az egyik nagy különbség azok fagyáspontja. A paraffinok hidegtulajdonsága nagymértékben függ az elágazások helyétől (M28. ábra). Ezen információk alapján a legkedvezőbb dízelgázolaj komponensek egyértelműen az izoparaffinok [1, 9, 28, 174, 175].



7. Ábra

Dízelgázolajban található vegyületcsoportok cetánszáma szénatomszámuk függvényében

A motorhajtóanyagok rendszerszemléletben való kezelése vezette témavezetőmet, Dr. Hancsók Jenőt, a biogázolajok fogalmának megalkotására, illetve a szakirodalomba történő bevezetésére: a biogázolaj olyan gázolaj forráspont tartományba eső, nagy cetánszámú, kedvező hidegfolyási tulajdonságú normál- és izoparaffinok elegye, melyeket a természetes eredetű trigliceridek (zsírsavak stb.) speciális katalitikus hidrokrakkolásával lehet előállítani [74-77].

A biogázolajok rendkívül kedvező komponensek mind környezetvédelmi (kéntartalom $\leq 5\text{mg/kg}$, nitrogén-tartalom $\leq 2\text{mg/kg}$, aromás tartalom $\leq 1\%$), mind alkalmazástechnikai (nagy cetánszám, kedvező hidegtulajdonság, kis olefintartalom) szempontból [74-77]. Ezen felismerés alapján a trigliceridekből és zsírsavakból olyan termékeket lehet előállítani, amelyek kiküszöbölik a biodízelek valamennyi alkalmazástechnikai hátrányát.

1.2.3.1. Biogázolaj alapanyagai

Biogázolaj előállításának alapanyagai főleg triglicerideket-tartalmazó nyersanyagok, tehát különböző növényolajok, használt sötőolajok, zsiradékok, algaolajok, állati zsiradékok stb. lehetnek. Ezek az alapanyagok azonban nem csak triglicerideket tartalmaznak, hanem di-, illetve monoglicerideket, szabad zsírsavakat, valamint egyéb oxigéntartalmú vegyületeket (pl.: karbonsavak, észterek) is. A jelenleg legnagyobb mennyiségben rendelkezésre álló

alapanyag a különböző növényolajok, amelyek jellemző zsírsavösszetételét az M5. táblázatban ismertettem, a világon előállított növényolajok megoszlását pedig az M6. ábrán.

1.2.3.2. *Biogázolaj előállítása során lejátszódó reakciók és az alkalmazott katalizátorok*

A trigliceridek biogázolajjá történő átalakítása során több reakció játszódik le egymás mellett, illetve egymást követően, ezek a következők [176-183]: olefines kettőskötések telítése, oxigén eltávolítása, mellékreakciók, n-paraffinok izomerizálása.

1.2.3.2.1 Olefinek telítése

A trigliceridek szelektív hidrogénezése az élelmiszeriparban már régóta ismert eljárás, azonban a biogázolaj előállítása során az összes olefines kettőskötést telíteni kell a termékelegy stabilitásának biztosítása érdekében. Ehhez legelterjedtebben a VIII. csoport fémjeit, valamint réz- és krómtartalmú katalizátorkat alkalmaznak [184-186].

1.2.3.2.2 Oxigén eltávolítása

A szakirodalmi közleményekben a trigliceridek katalitikus oxigéneltávolítására három reakciót ismertetnek (M29. ábra): hidrogénező oxigéneltávolítás, hidrogenolízis, dekarboxilezés és dekarbonilezés. Ezek lejátszódásának mértéke függ az alapanyag összetételétől, a katalizátor típusától, valamint az alkalmazott műveleti paraméterektől.

Hidrogénező oxigéneltávolítás során a trigliceridből a zsírsav szénláncával megegyező hosszúságú normál paraffin, propán és víz keletkezik [187-190]. Dekarboxilezéskor a trigliceridben levő oxigén eltávolítása szén-dioxid formájában történik, ezáltal a keletkező normál-paraffin szénatomszáma eggyel csökken [187-190]. A katalitikus oxigéneltávolítás harmadik lehetséges reakciótja a dekarbonilezés, amely során normál-paraffin, propán, szén-monoxid és víz keletkezik. Ebben az esetben a n-paraffin szénatomszáma szintén eggyel csökken a kiindulási zsírsav szénatomszámaéhoz képest, akárcsak a dekarboxileződés esetén [187, 191].

A katalitikus oxigéneltávolításra alkalmazott katalizátorokról - a kutatási terület kiemelt jelentősége miatt – egyre több információ áll rendelkezésre a szakirodalomban. Az oxigéneltávolításra leggyakrabban $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ és $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátorokat alkalmaznak. A hidrogénező oxigéneltávolító reakciók lejátszódásának szempontjából ezek közül a $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátort találták előnyösebbnek; a normál-paraffinok keletkezésének pedig ezen katalizátor szulfidált változata kedvezett [187-190].

A dekarboxilező oxigéneltávolításra leginkább platínát [192, 193] vagy palládiumot [193, 194] tartalmazó, oxid típusú vagy mezopórusos hordozós katalizátortkat találták előnyösnek.

1.2.3.2.3 Mellékreakciók

A mellékreakciókat két csoportra oszthatjuk: oxigéntartalmú vegyületek mellékreakciói (gázfázisban lejátszódó vízgáz egyensúlyi reakció és a metanizálás), valamint egyéb (nem oxigén) heteroatomot tartalmazó vegyületek mellékreakciói (pl.: N-, S-tartalmú vegyületekből NH_3 , H_2S keletkezése) [195-197]. Ezeken kívül végbemehet a keletkező paraffinok krakkolódása is.

1.2.3.2.4 Normál-paraffinok izomerizálása

A trigliceridekből keletkezett normál-paraffinok izomerizációját általában az oxigéneltávolítás után egy külön lépésben végzik. A kőolajiparban a C_{12} - C_{18} szénatomszámú n-paraffinok izomerizációjára úgynevezett kétfunkciós katalizátorokat alkalmaznak, amelyek savas, illetve fémes helyeket tartalmaznak. A savas hely maga a katalizátorhordozó, ami lehet amorf vagy kristályos (zeolitok, alumino-foszfátok, szilícium-alumino-foszfátok stb.). A fémes helyek a katalizátorhordozóra felvitt fémek, amelyek lehetnek nemesfémek (Pt, Pd) vagy nem nemesfémek (Mo, W). Általában két fő reakció megy végbe, a hidroizomerizáció és a hidrokrakkolás. Ezek mértéke a katalizátortól és az alkalmazott műveleti paraméterektől függ. A vázátrendeződés és a krakkolódás a katalizátor savas helyein megy végbe, míg a hidrogénezés és a dehidrogénezés a fémes aktív helyein [174, 175, 198].

A trigliceridekből előállított normál-paraffinok izomerizációjával kapcsolatban azonban nagyon kevés szakirodalmi közlemény áll rendelkezésre, ezek egy része a Tanszéken végzett kutatások eredményei [69-77, 191]. Egy újabban megjelent közleményben részletesen tárgyalják a molibdén izomerizációt katalizáló hatását is. Igazolták, hogy célirányos katalitikus rendszerben a nem szulfidált $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátoron viszonylag nagy izoparaffin-tartalmú termékelegyek állíthatók elő egyetlen katalitikus lépésben.

1.2.3.3. *Ipari technológiák (megvalósított és javasolt)*

Trigliceridek normál- és/vagy izo-paraffinokká történő katalitikus hidrogénezésére, azaz biogázolaj előállítására vonatkozóan a kutatási terület kiemelt jelentősége és újdonsága miatt

egyre több szabadalmat jelnettek és jelentenek be. Ezek közül csak néhány olyan ipari eljárás, mely megvalósult vagy jelenleg megvalósítás alatt áll:

- NExBTL (Neste Oil/Fortum Oil) [199-201]
- SuperCetane/Agtane (CANMET és National Resources Canada) [202, 203]
- Ecofining (UOP LLC/Eni S.p.A.) [204]
- MOL NyRt, Pannon Egyetem MOL Ásványolaj- és Széntechnológiai Intézeti Tanszék, Olajterv Csoport [205-207].

1.3. Következtetések a szakirodalmi információk alapján

Napjainkban és a közeli jövőben (5-10 év) is várhatóan továbbra is a biodízel lesz a dízelgázolajok fő biokomponense a jelenleg rendelkezésre álló biodízelgyártó kapacitások miatt. Molekulaszerkezetéből adódóan a biodízel egyes tulajdonságai, főleg stabilitása, a fosszilis eredetű dízelgázolajétól nagymértékben elmarad. Az instabilitás oka az, hogy a zsírsav-metil-észterek degradációja már közvetlenül gyártásuk után elkezdődik. A minőségromlást több tényező befolyásolja. Mivel a biodízelek hidrolízisre érzékenyek, ezért a víztartalmat eleinte sok kutató a savképződés és ezáltal az instabilitás és korrozivitás egyik legfőbb okaként tekintette. A későbbi kutatások során bebizonyosodott, hogy az instabilitást okozó legfontosabb tényező az oxigén jelenléte, a minőségromlási folyamatok (savképződés, polimerizáció) ennek következtében indulnak meg. A biodízelek stabilitása az a kulcsfontosságú jellemző, amelyet mindenképpen figyelni kell, hogy a tárolás és felhasználás során a motorhajtóanyag ellátó rendszertől az égéstéren át a kipufogó rendszerig ne okozzon problémát a dízelüzemű gépjárművek működésében. Biodízel-tartalmú dízelgázolajok tárolási stabilitásával kapcsolatban rendkívül kevés információ áll rendelkezésre a szakirodalomban. Ennek tükrében a biodízel-tartalmú dízelgázolajok termikus-, oxidációs- és tárolási stabilitásának vizsgálata napjaink egyik kiemelten fontos kutatási területe. Ezért kutató tevékenységem főrésze e tématerülethez kapcsolódik.

A biodízeleknek számos hátrányos tulajdonsága van, gyártásuk során nagy mennyiségben keletkeznek melléktermékek és hulladékok. Vannak még fejlesztési lehetőségek a biodízel gyártás gazdaságosabbá és hatékonyabbá tételéhez, például hatékonyabb és olcsóbb katalizátorok alkalmazása, nem fosszilis eredetű oldószerek alkalmazása, a melléktermék (pl.: glicerín) átalakítása hasznosabb termékekké, fotobioreaktorok fejlesztése stb.. Részben a biodízelek hátrányos tulajdonságainak

kiküszöbölése érdekében, részben pedig a jó minőségű biokomponensek iránti igény következtében indult meg az 1.2 fejezetben ismertett Diesel-motorok biomotorhajtóanyagainak korszerű osztályozási rendszere c. táblázat szerinti besorolásban értelmezett második generációs biomotorhajtóanyagok, például a biogázolajok kutatása-fejlesztése. A biogázolajok dízelgázolajba történő bekeveréséről, adalékokkal való összeférhetőségéről és tárolási stabilitásáról nem, illetve csak kevés és bizonytalan információ áll rendelkezésre a szakirodalomban. Ezért doktori cselekményem részeként tanulmányoztam a Tanszéken előállított biogázolaj dízelgázolajban történő alkalmazhatóságát is.

2. KÍSÉRLETI RÉSZ

2.1. Célkitűzések

Az Európai Unió 2003/30/EC számú direktívája szerint 2010-ben átlagban 5,75 % biokomponens alkalmazása volt ajánlott a motorhajtóanyagokban, napjainkban pedig a 2009/28/EC és 2009/30/EC szerint 2020-ra 10 % azok energiatartalmára vonatkoztatva. A második évezred elején a dízelgázolajokban alkalmazott biokomponensek szinte kizárólag növényolajok katalitikus átészterezésével előállított zsírsav-metil-észterek, azaz biodízelek. Ezek beverését 7 v/v% koncentrációig engedi meg az EN 590:2009+A1:2010 sz. szabvány. Mint azt az 1.2.2.2. fejezetben bemutattam, a biodízelek alkalmazása azonban számtalan problémákat okozhat, pl. magasabb hidegszűrhetőségi határhőmérséklet, nagyobb viszkozitás, hidrolízis érzékenység (korrózió), tárolási problémák, kisebb energiatartalom. A biodízelek és az azokat tartalmazó dízelgázolajok tárolási stabilitásáról a szakirodalom nem, vagy csak alig közöl információt. Mivel ez az információ a motorhajtóanyagok megfelelő minőségének biztosítása, valamint a stratégiai tárolás miatt rendkívül fontos, ezért kísérleti munkám egyik részében biodízelek, valamint 5, 7 és 10 % biodízel-tartalmú dízelgázolajok hosszútávú tárolási stabilitásának vizsgálatát tűztem ki célul. A biodízel-tartalmú dízelgázolajok tulajdonságainak vizsgálata során célom volt meghatározni, hogy melyek azok a kulcsfontosságú jellemzők, amelyeket az elegyek tárolása során elengedhetetlen folyamatosan nyomon követni.

A biodízelek, valamint a biodízel-tartalmú dízelgázolajok megfelelő alkalmazástechnikai jellemzőinek biztosításához elengedhetetlenek a korszerű adalékok alkalmazása, amelyek közül kiemelten fontosak a detergens-diszpergens - azaz tisztító és tisztántartó – adalékok. Ezért további célom volt a Tanszéken kifejlesztett, szerkezetében zsírsav-metil-észtert tartalmazó módosított szukcinimid adalékok továbbfejlesztése, majd a laboratóriumi előállítási vizsgálatok után sikeres félüzemi gyártási kísérletek lefolytatása a MOL-LUB Kft-nél. Az adalékok hatékonyságát motorkísérletekkel is igazolni kívántam.

További célként tűztem ki a detergens-diszpergens (DD) adalékoknak a biodízel-tartalmú dízelgázolajok mesterséges öregítésére gyakorolt hatásának vizsgálatát is. A DD-adalékok funkciójuk ellátása során a poláris részükkel a szennyező-részecskékre adszorbeálódnak, így diszpergálva tartják a hajtóanyagban lévő nem oldódó komponenseket, és a sztérikus hatás révén megakadályozzák a nagyobb agglomerátumok létrejöttét. A keletkező savas anyagokat bázikus csoportjaikkal kémiaiilag semlegesítik, és így

hatástalanítják. Ezen jellemzőik alapján arra következtettem, hogy a DD adalékok alkalmasak lehetnek biodízelek oxidációs stabilitásának növelésére, mert hatásmechanizmusuk során lassíthatják a minőségromlási folyamatokat. Az adalékok biodízel-tartalmú dízelgázolajokban kifejtett hatását a Rancimat készülékkel, dízelgázolajban kifejtett hatékonyságát pedig a SETA TOST készülékkel vizsgáltam. A szakirodalomban nem találtam eredményeket az előbb említett módszereknek az adalékok tisztító és tisztántartó hatékonyságának elemzésére való alkalmazásáról.

Kutató-fejlesztő tevékenységem rész célkitűzése volt az 1.2 fejezetben ismertett Diesel-motorok bio-motorhajtóanyagainak korszerű osztályozási rendszere c. táblázat szerinti besorolásban értelmezett második generációs biomotorhajtóanyag, a biogázolaj (zsírsavakból katalitikus úton előállított izo- és normál-paraffinok elegye) dízelgázolajba történő bekeverhetőségének vizsgálata, továbbá az általam előállított különböző detergens-diszpergens adalékok hatékonyságának tanulmányozása is. A biogázolaj a biodízelek alkalmazásának előzőekben említett számos hátrányát kiküszöböli. (Ez a termék Magyarországon a fejlesztés félüzemi kísérleti gyártási fázisában van.)

2.2. Felhasznált anyagok

2.2.1. A felhasznált gázolajok jellemzői

A kísérletek során felhasznált, kis kéntartalmú átmeneti és téli minőségű gázolajok főbb tulajdonságait az 2. táblázat tartalmazza.

2. Táblázat
A kísérletekhez felhasznált gázolajok főbb tulajdonságai

Minőségi jellemző	GO	WGO
Sűrűség, 15,6°C, kg/m ³	835,4	840,0
Kéntartalom, mg/kg	7	7
Nitrogéntartalom, mg/kg	<1	7
Kinematikai viszkozitás 40°C, mm ² /s	3,031	3,049
CFPP, °C	-6	-14
Lobbanáspont (Pensky-Martens), °C	65	63
Engler-desztilláció, °C		
kezdő forráspont	185	194
10 ftf%	221	222
30 ftf%	247	251
50 ftf%	273	277
70 ftf%	298	306
90 ftf%	322	342
végforráspont	354	368

A gázolajok vizsgált jellemzői megfelelnek a kísérleti munka lezárásakor érvényben lévő MSZ EN 590:2009+A1:2010 szabvány előírásainak.

2.2.2. A felhasznált biodízelek jellemzői

A kísérleteinkhez felhasznált, különböző gyártóktól származó biodízelek főbb tulajdonságait és jellemző zsírsavösszetételét a 3. táblázat tartalmazza.

3. Táblázat
A felhasznált biodízelek főbb tulajdonságai

Minőségi jellemző		A	B	C	D	E
Érkezési időpont		2008. július			2009. április	
Sűrűség, 15,6°C, kg/m ³		883,2	882,3	883,9	881,7	881,2
Kéntartalom, mg/kg		3	4	5	4	3
Nitrogéntartalom, mg/kg		4	25	43	14	11
Kinematikai viszkozitás 40°C, mm ² /s		4,523	4,541	4,673	4,600	4,558
Savszám, mgKOH/g		0,09	0,11	0,08	0,35	0,29
Jódszám, gI ₂ /100g		111	108	104,5	89	88
Zsírsavösszetétel, %						
palmitinsav	C16:0	4,9	5,4	7,0	4,0	5,2
pamitolajsav	C16:1	0,2	0,2	0,3	0,3	0,2
sztearinsav	C18:0	1,5	1,7	1,7	1,8	1,4
olajsav	C18:1	61,5	58,2	59,4	61,3	59,1
linolsav	C18:2	21,2	23,2	20,7	21,6	22,8
linolénsav	C18:3	8,1	8,4	7,3	8,6	8,3
arachinsav	C20:0	0,6	0,6	0,5	0,5	0,8
ejkózénsav	C20:1	1,3	1,3	1,2	1,2	1,5
behénsav	C22:0	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
erukasav	C22:1	0,3	0,4	0,4	0,3	0,2
lignocerinsav	C24:0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2

A vizsgálatokhoz 5, 7 és 10 % biodízel-tartalmú dízelgázolaj elegyeket készítettem. A minták jelölését és összetételét a 4. táblázatban foglaltam össze. Az „A”, „B” és „C” jelű biodízeleket a „GO” jelű, átmeneti minőségű dízelgázolajba, míg a „D” és „E” jelű biodízeleket a „WGO” jelű, téli minőségű dízelgázolajba kevertem be. A minták jelölése során az első betűkombináció a biodízel azonosítója, az utána található szám pedig a biodízel alkalmazási koncentrációja, pl.: „B-7” 7 % „B” jelű biodízelt tartalmazó „GO” dízelgázolaj; „E-10” 10 % „E” jelű biodízelt tartalmazó „WGO” dízelgázolaj.

4. Táblázat

A tárolási stabilitás vizsgálatokra elkészített minták jelölése és összetétele

Minta neve	Dízelgázolaj jele	Biodízel jele és alkalmazási koncentrációja %-ban				
		A	B	C	D	E
A-5	GO	5				
A-7	GO	7				
A-10	GO	10				
A-100	-	100				
B-5	GO		5			
B-7	GO		7			
B-10	GO		10			
B-100	-		100			
C-5	GO			5		
C-7	GO			7		
C-10	GO			10		
C-100	-			100		
D-5	WGO				5	
D-7	WGO				7	
D-10	WGO				10	
D-100	-				100	
E-5	WGO					5
E-7	WGO					7
E-10	WGO					10
E-100	-					100

2.2.3. Az adalékok előállításához felhasznált alapanyagok jellemzői

Az adalékok szintézise során a közbenső termékek $\overline{M}_n \cong 1000$ előállításához „A” jelű zsírsav-metil-észtert, maleinsavanhidridet (MSA), ditercierbutil-peroxidot (DTBP), xilolt és kereskedelmi forgalomban beszerezhető $\overline{M}_n \cong 1000$ számátlagos molekulatömegű poliiizobutilént (PIB) használtam fel. (A poliolefinek - pl.: PIB - jellemzésére leggyakrabban a számátlagos- és a tömegátlagos molekulatömeget használják. Egy másik fontos jellemző ezek hányadosa, a molekulatömeg eloszlásra jellemző szám, a polidiszperzitás.) Az adalékok szintéziséhez hígítóolajként SN/150 alapolajat, valamint a következő aminokat alkalmaztam: dietilén-triamin (DETA), trietilén-tetraamin (TETA), tetraetilén-pentaamin (TEPA), pentaetilén-hexaamin (PEHA), monoetanol-amin (MEA), dietanol-amin (DEA), piperazin, dibutil-amin. A felhasznált anyagok minőségi jellemzőit az 5-8. táblázatokban foglaltam össze.

5. Táblázat
A felhasznált PIB főbb minőségi jellemzői

Jellemzők	PIB
Számátlagos molekulatömeg, $\overline{M}_n$	1050
Polidiszperzitási fok	1,41
α -olefin-tartalom, %	88
Jódszám, gI/100g	35,6
Kinematikai viszkozitás 100°C-on, mm ² /s	192
Fizikai megjelenés	Fényes, áttetsző
Lobbanáspont (Cleveland), °C	204

6. Táblázat
A felhasznált xilol, DTBP és MSA főbb minőségi jellemzői

Jellemzők	xilol	DTBP	MSA
Lobbanáspont (Cleveland), °C	32	12	-
Lobbanáspont (nyílttéri), °C	-	-	110
Forráspont, °C	144	111	202
Sűrűség 15°C-on, kg/m ³	880	801	1480
Savszám, mg KOH/g	-	-	1140

7. Táblázat
A felhasznált aminok főbb minőségi jellemzői

Jellemzők	DETA	TETA	TEPA	PEHA	MEA	DEA	Pipe-razin	Dibutil-amin
Móltömeg, g/mol	103	146	189	232	61	105	86	129
Sűrűség 15°C-on, kg/m ³	955	9820	996	950	1012	1097	1100	767
Törésmutató, $n_{D_{20}}$	1,4840	1,4960	1,5046	1,5096	1,4539	1,4770	1,5060	1,4170

8. Táblázat
A felhasznált alapolaj főbb minőségi jellemzői

Jellemzők	SN-150
Kinematikai viszkozitás 40°C-on, mm ² /s	30,42
Kinematikai viszkozitás 100°C-on, mm ² /s	5,20
Viszkozitás index, VI _E	100
Sűrűség 15°C-on, kg/m ³	867
Kéntartalom, %	0,35
Dermedéspont, °C	-16

2.3. Vizsgálati módszerek

2.3.1. Dízelgázolajok, biodízelek, valamint biodízel-tartalmú dízelgázolajok vizsgálati módszerei

A dízelgázolajok, biodízelek, valamint az ezekből készített biodízel-tartalmú dízelgázolaj elegyek tulajdonságait az érvényben levő MSZ EN 590:2009+A1:2010 (M1.

táblázat) és az MSZ EN 14214:2009 (M11. táblázat) szabványokban ismertett módszerek szerint vizsgáltam, az azokban előírt precizitási adatok betartásával. Az alkalmazott módszereket a 9. táblázatban foglaltam össze

9. Táblázat Az alkalmazott vizsgálati módszerek

Vizsgált jellemző	Alkalmazott szabványos és nem szabványos vizsgálati módszerek
Kinematikai viszkozitás 40 °C-on	MSZ EN ISO 3104
Sűrűség 15,6 °C-on	EN ISO 12185
Szín	Vizuális észlelés
Savszám	MSZ 11723
Jódszám	MSZ EN 14111
CFPP (hidegszűrhetőségi határhőmérséklet)	MSZ EN 116
Rézlemez korrózió	MSZ EN ISO 2160
Víztartalom, (Potenciometriás Karl-Fischer titrátor)	MSZ EN ISO 12937
Üledék jelenléte	Vizuális észlelés
Oxidációs stabilitás (biodízel), (Rancimat készülék)	MSZ EN 14112
Oxidációs stabilitás (gázolaj), (SETA TOST készülék)	EN ISO 12205

A biodízelek és biodízel-gázolaj elegyek oxidációs stabilitás vizsgálatára az EN 14112:2003 jelű szabványban előírt Rancimat módszert alkalmaztam (M30. melléklet), míg a gázolajok oxidációs stabilitás vizsgálatára az EN ISO 12205 jelű szabvány szerint előírt Seta TOST készülékkel (M31. melléklet) végzett eljárást.

A hosszútávú tárolási vizsgálatokra előkészített mintákat a szabadban, fémkannákban helyeztem el. A minták csak a külső hőmérséklet változásának és mintavételkor a levegővel történő érintkezésnek voltak kitéve, nedvesség és fény kívülről nem érte őket. A vizsgálati körülmények megválasztásának célja az volt, hogy minél jobban modellezni tudjam a mintákat a stratégiai tárolás során ért hatásokat, és így a lehető legbizhatóbb információkat nyerjek a hosszú távú tárolás során bekövetkező minőségromlási folyamatokról. A vizsgálatokat az egyik mintasorozat esetén 74, a másik mintasorozat esetén 38 hétig végeztem. A stratégiai tárolás időtartama a valóságban akár 5 év is lehet. A minták tulajdonságait kéthetente mértem.

A biodízelek, dízelgázolajok és elegyek tárolási stabilitásának előrejelzésére kétféle mesterséges öregítési eljárást alkalmaztam: Rancimat készülék segítségével 120, 130, 140 és 150°C-on mértem a minták indukciós periódusát; valamint a Stanhope-Seta cég által kenőolajok stabilitásának vizsgálatához kifejlesztett, a Tanszéken rendelkezésre álló berendezés alkalmazásával. Ez utóbbi módszer során a készülékhez tartozó, körülbelül 2,5 cm

átmérőjű speciális mintatartó kémcsöveket az előkészített alapanyagokkal jelig töltöttem (40 cm³ minta), majd azokat a 150 °C hőmérsékletre felmelegített készülékbe helyeztem. Az oxidációs vizsgálat alatt a kémcsövön 15 l/h ($\pm$ 0,25 l/h) térfogatáramú levegőt buborékoltattam át. A méréseket 180 percig végeztem; a mérési idő letelte után a mintákat lehűlni hagytam, majd meghatároztam főbb minőségi jellemzőiket

2.3.2. Az adalékok előállítása során alkalmazott vizsgálati módszerek

A közbenső termékek és adalékok tulajdonságainak és alkalmazástechnikai jellemzőinek mérésére nemzetközi szabványok által előírt, valamint a Tanszék által több éve alkalmazott, saját fejlesztésű, nem szabványos vizsgálati módszereket használtam (10. táblázat). Az adalékok szerkezetének meghatározásához GPC, NMR (Bruker) és IR (Bruker Tensor 17) készülékeket alkalmaztam.

10. Táblázat
Az alkalmazott analitikai és hatásvizsgálati módszerek

Vizsgált jellemző	Alkalmazott szabványos és nem szabványos vizsgálati módszerek
Kinematikai viszkozitás	MSZ EN ISO 3104
Nitrogén tartalom	Kjehldal módszer
Teljes Bázisszám (TBN)	MSZ ISO 3771
Savszám	ISO 6618
Maleinsav-anhidrid tartalom	titrimetria (titrálás KOH oldattal fenolftalein indikátor jelenlétében)
Aktívanyag-tartalom	oszlop kromatográfia (ld. M32. mellékelet)
Molekulatömeg és eloszlás	GPC (PIB standard) ASTM 5296
„Mosóhatás”	vékonyréteg kromatográfia (ld. M33. melléklet)
Detergens index	fotometria (ld. M33. melléklet)
Potenciális DD hatás (PDDH)	„Mosóhatás” és detergens index alapján (ld. M33. melléklet)
Rézlemez korrózió	MSZ EN ISO 2160
Acéltüske korrózió	ASTM D 665
Kenőképeség (4golyós módszer)	Módított ASTM D 2783-88 (ld. M34. melléklet)
HFRR	MSZ EN ISO 12156

2.3.3. Biogázolajok vizsgálati módszerei

Mivel a biogázolaj olyan új termék, ami dízelgázolaj keverőkomponensként kerül(het) forgalomba, ezért tulajdonságait az MSZ EN 590:2009+A1:2010 dízelgázolaj szabvány szerint vizsgáltam.

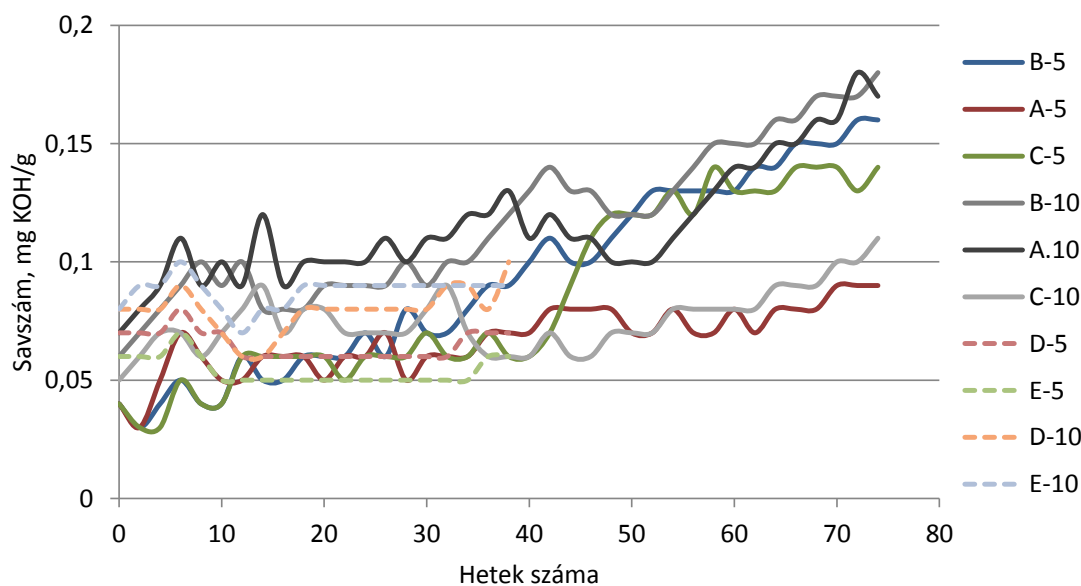
2.4. Dízelgázolajok, biodízelek és biodízel-tartalmú dízelgázolajok stabilitásának vizsgálata

2.4.1. Tárolási stabilitás vizsgálata

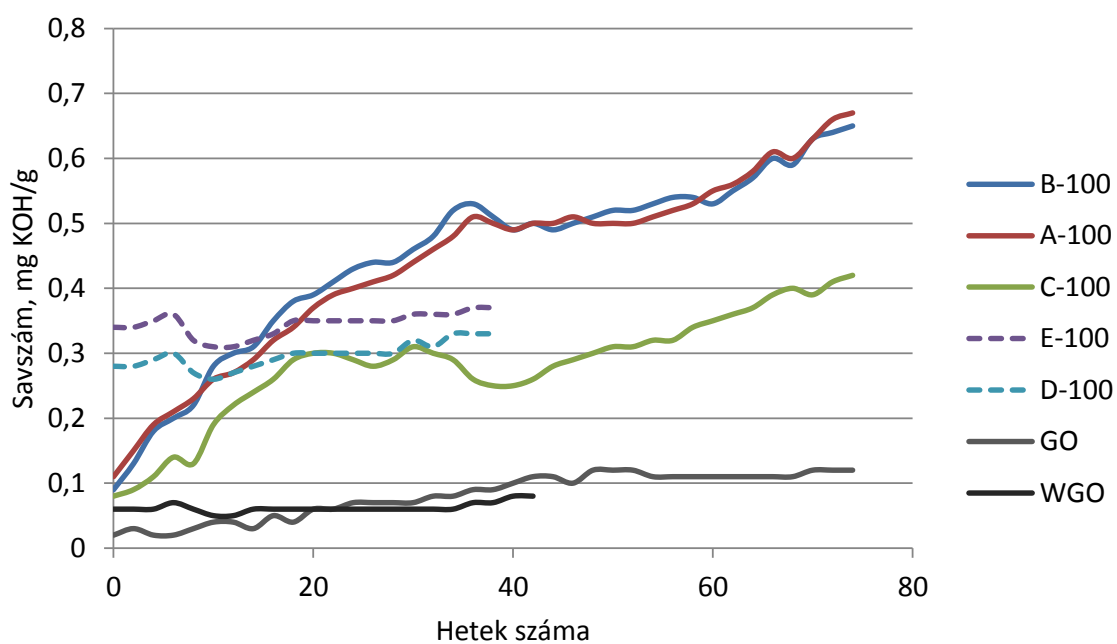
Kutatómunkám során vizsgáltam a különböző forrásból származó dízelgázolajok, biodízelek, valamint a belőlük készített 5, 7, és 10 % biodízel-tartalmú dízelgázolajok tárolási stabilitását. Céлом volt az adott motorhajtóanyag tárolási stabilitását legnagyobb mértékben befolyásoló minőségi jellemzők megállapítása. A minták a környezeti hőmérsékletingadozás hatásainak és mintavételkor a levegővel történő érintkezésnek voltak kitéve. A tulajdonságok nyomon követése nem csak azért fontos, hogy információkat kapjunk a minták minőségének változásáról, hanem az így kapott stabilitási sorrendet össze lehessen hasonlítani a különböző paramétereknél végzett gyorsított oxidációs stabilitás mérések eredményeivel. A mért fizikai jellemzőket tartalmazó táblázatokat a jobb áttekinthetőség és a törzsanyag rövidítése érdekében a mellékletekben (M35. – M58. táblázatok) helyeztem el. Az értekezés szövegtörzsében csak a táblázatok adatai alapján elkészített ábrákat mutatom be. A kutatómunka eredménye korszerű ismeretanyaggal szolgálhat a lehető legjobb minőségű és környezetvédelmi előírásoknak a legnagyobb mértékben megfelelő, biokomponenst is tartalmazó hajtóanyagok előállításához, forgalmazásához és felhasználásához [152].

2.4.1.1. Savszám

A biodízelek, dízelgázolajok és elegyeik savszámát a 8. és 9. ábrákon tüntettem fel. Mindegyik vizsgált minta savszáma enyhén növekvő tendenciájú volt, a biodízeleké jelentősebben nőtt, míg a biodízel-tartalmú dízelgázolajoké csak kisebb mértékben. A mérési adatok alapján megállapítottam, hogy 5 és 10 % közötti alkalmazási koncentrációban a biodízel-tartalom nem befolyásolta jelentős mértékben az elegyek savszámát.



8. ábra
az 5 és 10 % biodízel-tartalmú dízelgázolajok savszámának változása

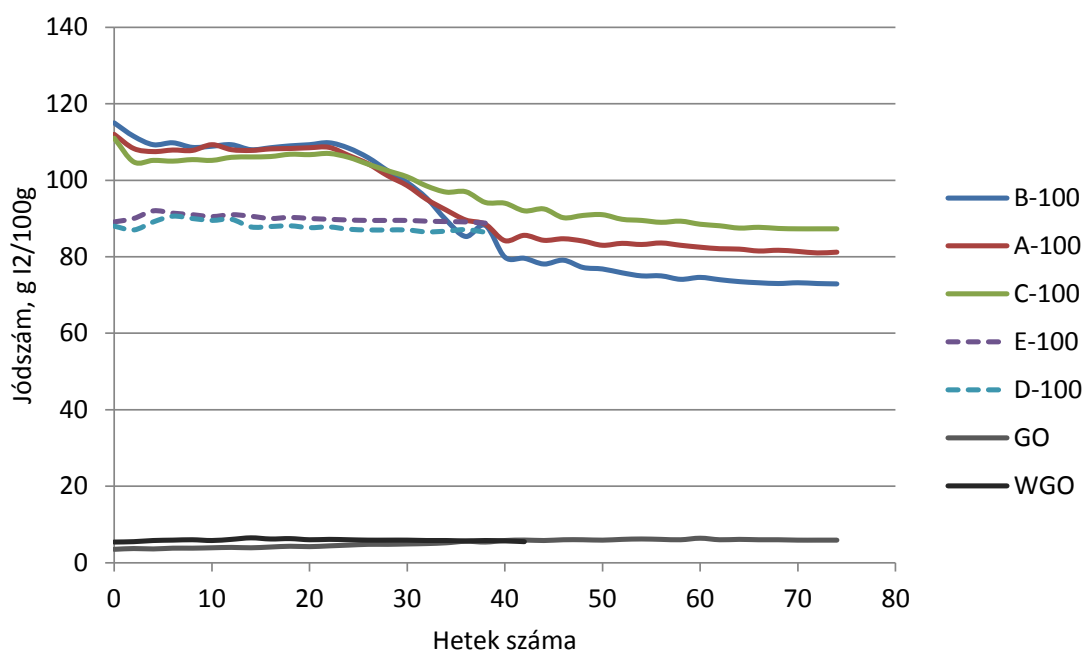


9. ábra
Biodízelek és dízelgázolajok savszámának változása

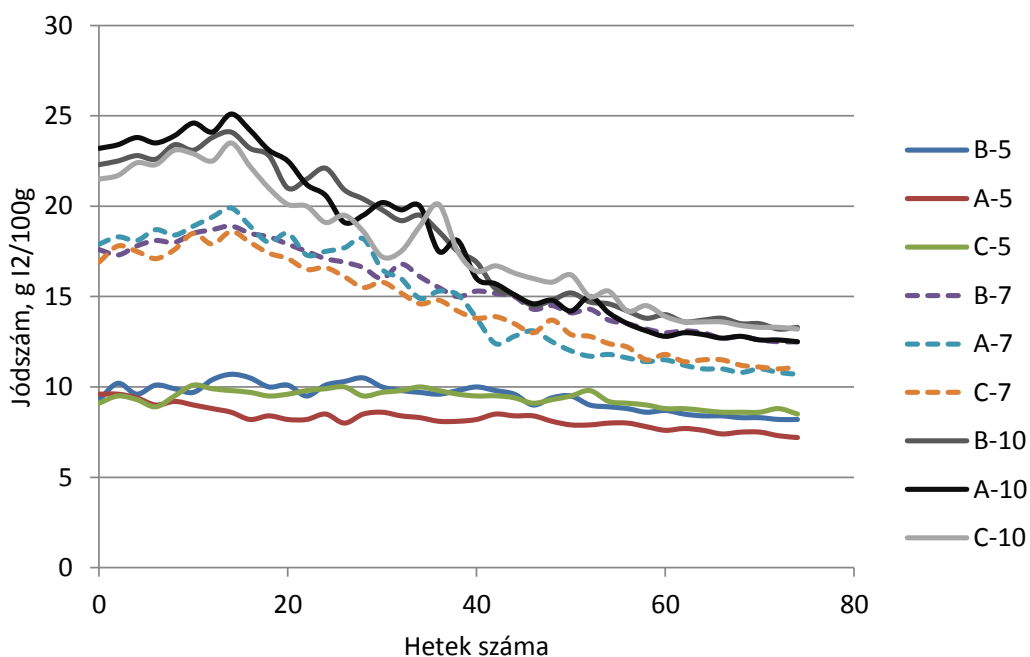
2.4.1.2. Jódszám

A dízelgázolajok jódszáma a vizsgált időtartam alatt közel a mérés hibahatárán belül változott, míg a biodízelek esetén jelentős csökkenést tapasztaltam (10. ábra). A biodízel-tartalmú dízelgázolajok jódszáma csökkenő tendenciájú volt, amely a 2008-ban vizsgálni kezdett minták esetén arányos a biodízel alkalmazási koncentrációjával és jódszámának

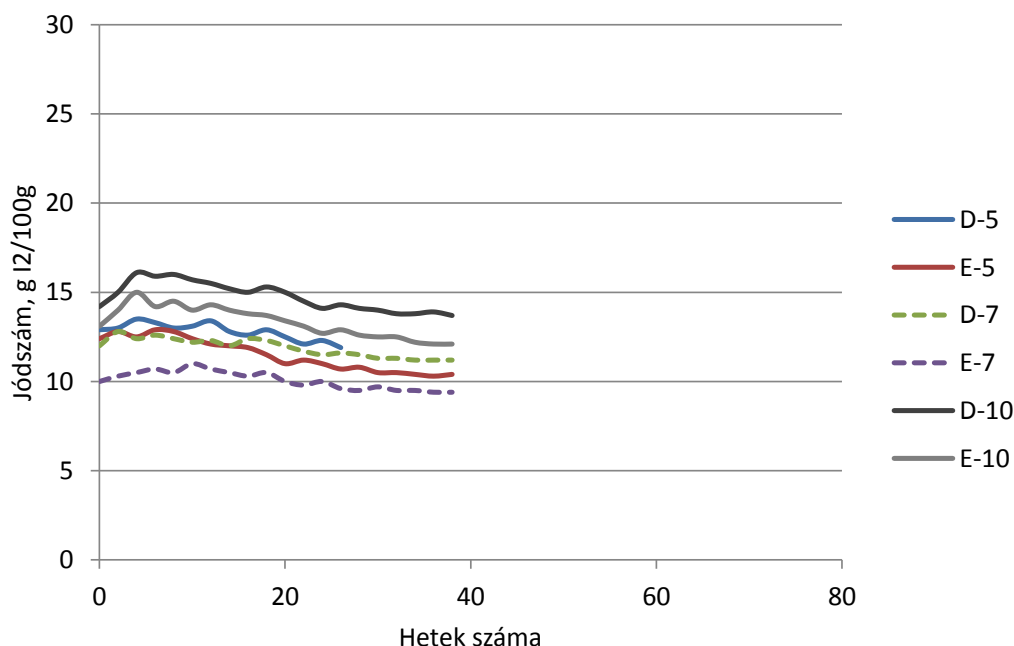
változásával (12. ábra). A 2009-ben vizsgálni kezdett biodízelekből és dízelgázolajokból készített elegyek kezdeti jódszáma (12. ábra) lényegesen kisebb volt, mint az előző évi mintáké (11. ábra). Ezt a biodízelek kisebb jódszáma okozta (10. ábra). Ezen elegyek jódszáma kevésbé volt csökkenő tendenciájú. A mérési eredmények azt mutatják, hogy a biodízel-tartalmú dízelgázolajok jódszámát a biodízel-tartalom és a biodízel jódszáma - illetve annak változása - befolyásolják.



10. ábra
Biodízelek és dízelgázolajok jódszámának változása



11. ábra
Biodízel-tartalmú dízelgázolajok jódszámának változása (2008 évi minták)



12. ábra

Biodízel-tartalmú dízelgázolajok jódszámának változása (2009 évi minták)

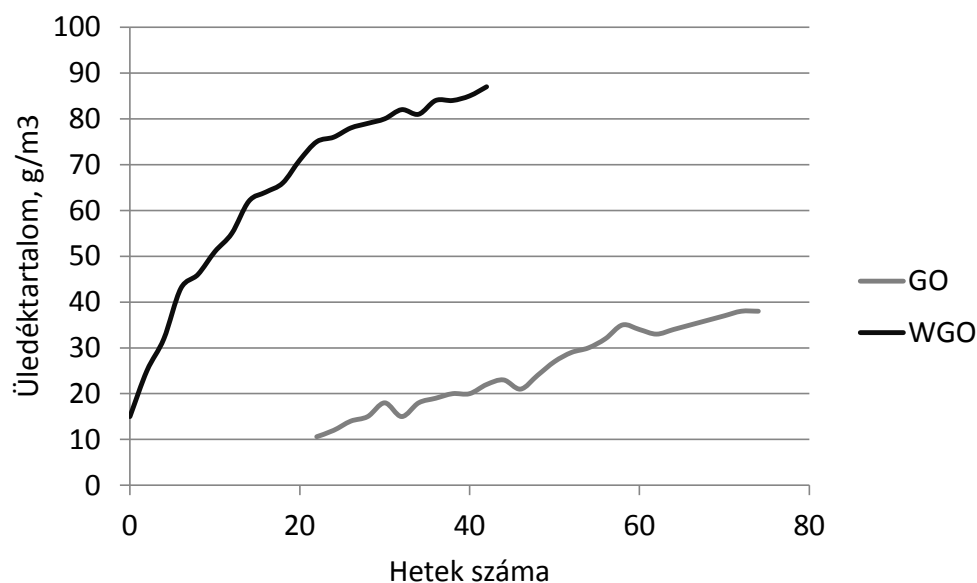
2.4.1.3. Oxidációs stabilitás: Rancimat indukciós periódus és üledéktartalom

A 2008. évi minták Rancimat indukciós periódusát, valamint üledéktartalmát – a Rancimat és SETA TOST készülékek rendelkezésre állásától kezdve – csak a tárolás 14. hetétől kezdve tudtam folyamatosan mérni. A kapott eredményeket a 13-15. ábrákon mutatom be.

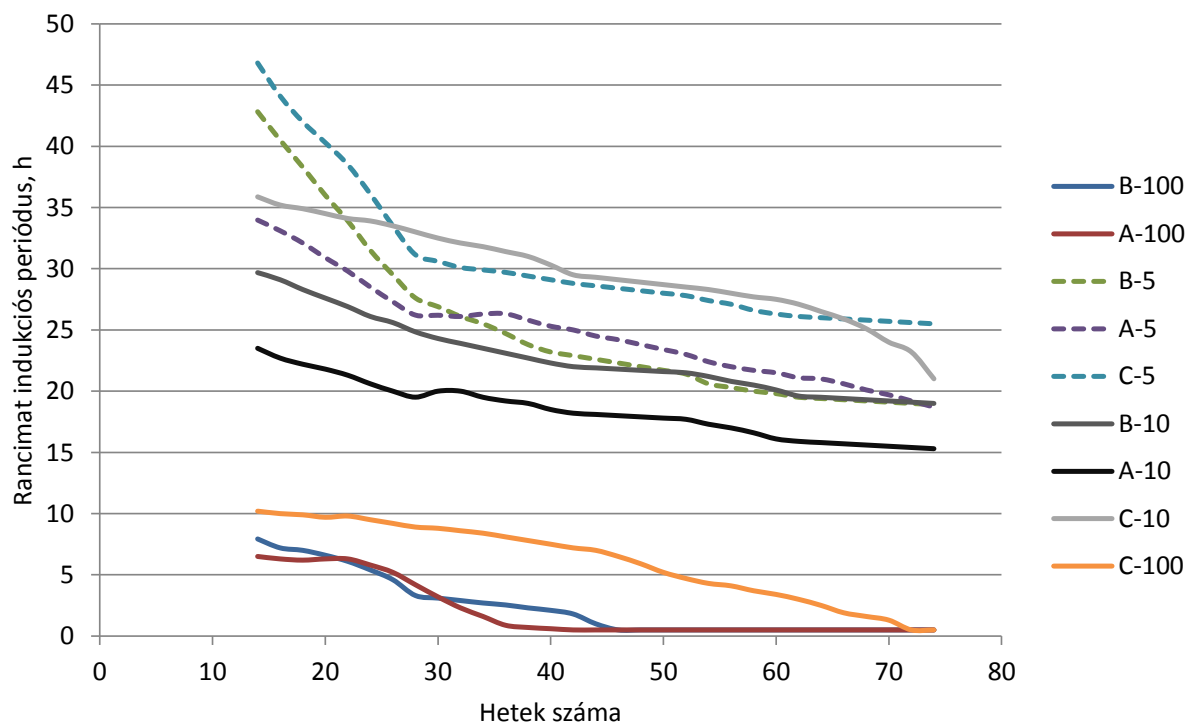
A dízelgázolajok oxidációs stabilitásának vizsgálatára az említett SETA TOST készüléket alkalmaztam. Az eredmények (13. ábra) alapján megállapítottam, hogy a két vizsgált dízelgázolaj lényegesen eltérő stabilitású volt. Az átmeneti időszakban használható dízelgázolaj üledéktartalma a szabványban előírt 25 g/m³ értéket közel egy év tárolás után érte el, míg a téli minőségű dízelgázolaj már a minta beérkezésétől számított 2 hét múlva.

A 2008 évben vizsgálni kezdett biodízelek és a belőlük készített biodízel-tartalmú dízelgázolaj minták Rancimat indukciós periódusa erőteljesen csökkenő tendenciájú volt (14. ábra); az elegyek esetén körülbelül a 30. héttel bezárólag a minták indukciós periódusa arányos volt biodízel-tartalmukkal. A biodízelek eltérően viselkedtek; az „A” és a „B” jelű minták indukciós periódusa 23 hét elteltével elérte a szabványban előírt minimumot, míg az „C” jelű minta csak a 48. héten. Az elegyek oxidációs stabilitása tendenciájában azonosnak bizonyult; a szabvány által előírt minimum értéket azonban eltérő időpontokban érték el. Legkedvezőtlenebbnek a A-10 minta bizonyult, amelynek már a kiindulási indukciós

periódusa is elmaradt a többi elegyétől, legelőnyösebb pedig a C jelű biodízel 5%-ban tartalmazó minta volt.

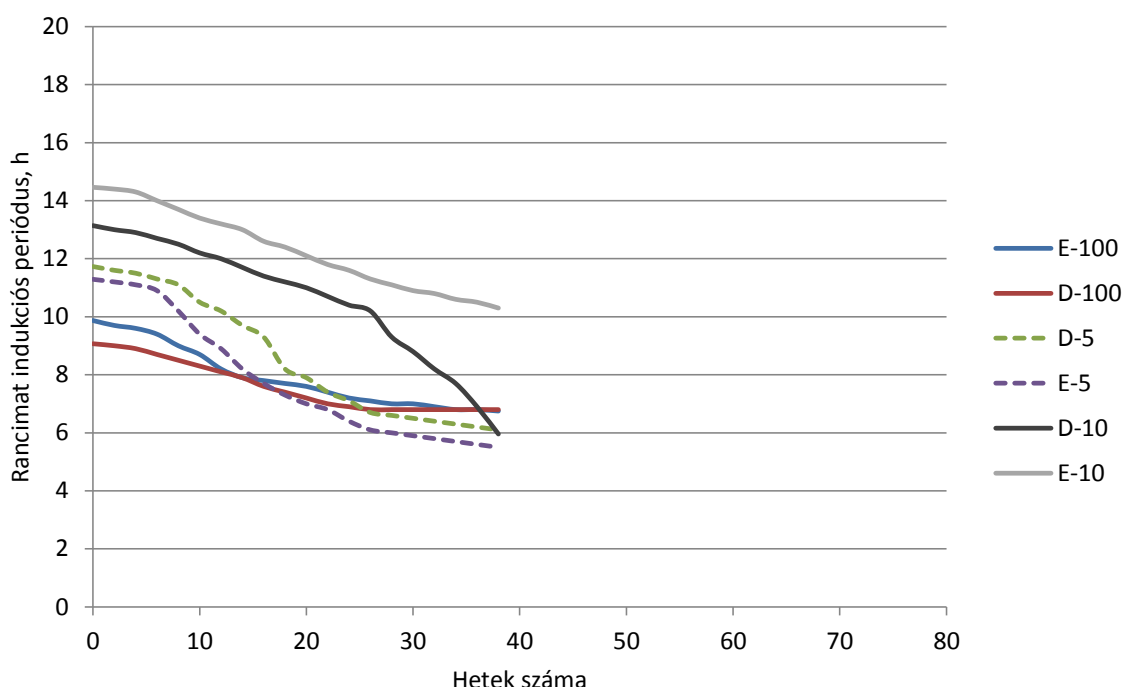


13. ábra
Dízelgázolajok üledéktartalmának változása



14. ábra
A biodízelek, valamint az 5 és 10 % biodízel-tartalmú dízelgázolajok Rancimat indukciós periódusának változása (2008 évi minták)

A 2009. évi biodízelekből és dízelgázolajból készített minták Rancimat indukciós periódusát a 15. ábrán mutatom be. A biodízelek - amelyek alapanyagukban 20% használt sűtőolajat is tartalmaztak - oxidációs stabilitása még a vizsgálat 40. hetében is teljesítette a szabvány által előírt minimum 6 órás értéket. Ezen biodízelekből és a vizsgált téli minőségű dízelgázolajból készített elegyek oxidációs stabilitása már a tárolás kezdetén sem elégítette ki a szabvány által előírt minimum 20 órás értéket. Ezt valószínűleg a komponensek összekeverésekor fellépő antagonisztikus hatások okozták. Az eredmények alapján megállapítottam, hogy nem elég, hogy a keverőkomponensek külön-külön teljesítik a szabvány előírásait, hanem minden esetben vizsgálni kell a belőlük készített elegyek tulajdonságait is forgalomba helyezés előtt.

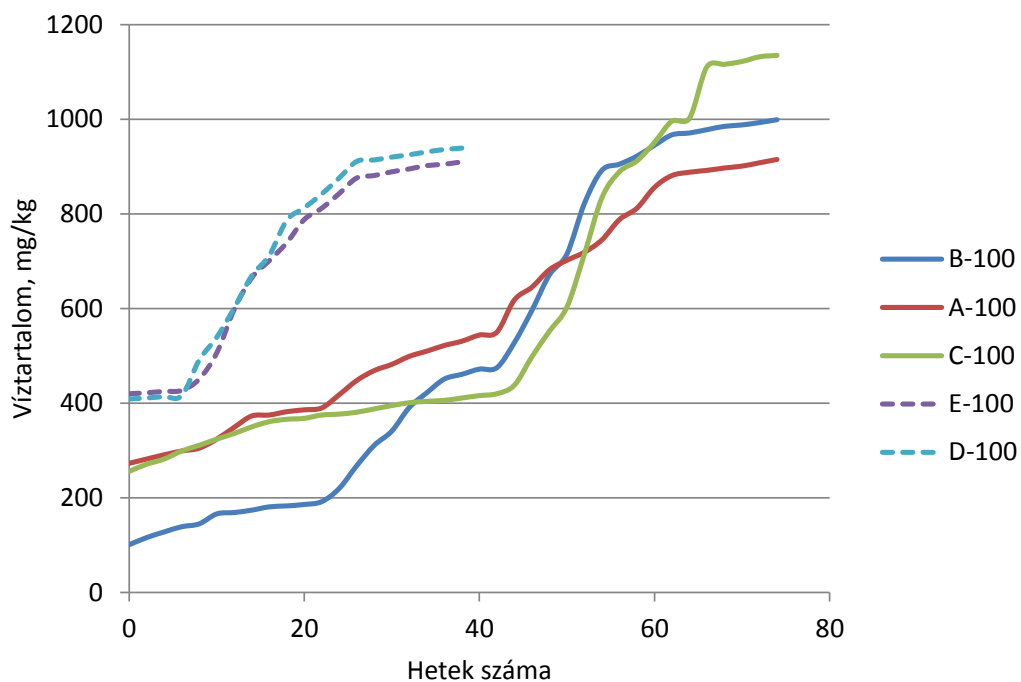


15. Ábra
A biodízelek, valamint az 5 és 10 % biodízel-tartalmú dízelgázolajok Rancimat indukciós periódusának változása (2009 évi minták)

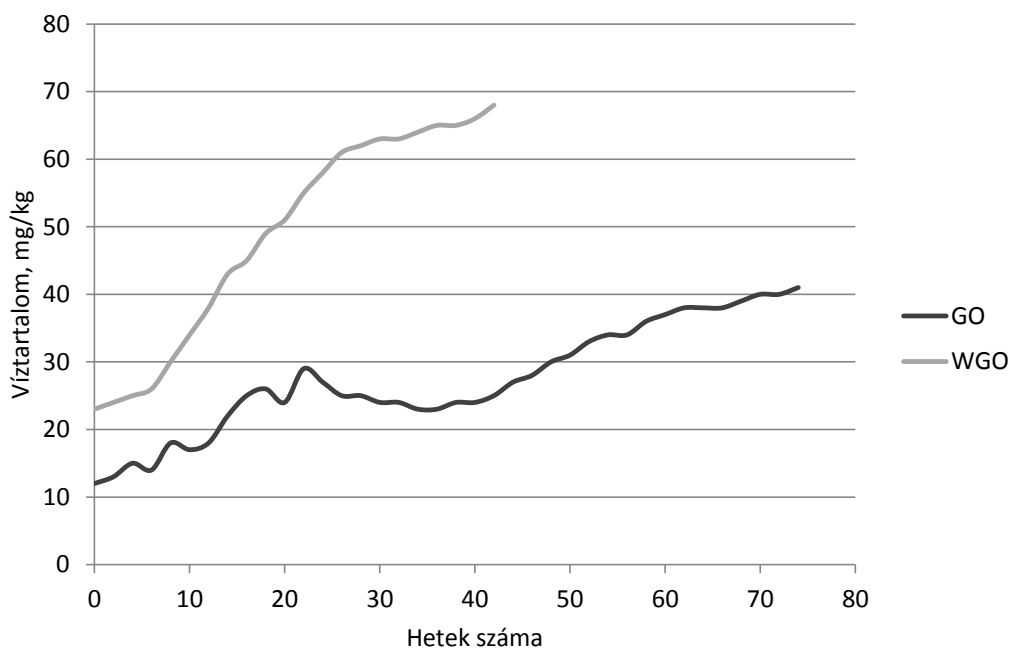
2.4.1.4. Víztartalom

Minden minta víztartalma tendenciájában növekvő volt a tárolás ideje alatt (16-18. ábra). A vizsgált időszak folyamán azonban sem a dízelgázolajok, sem a biodízel-tartalmú dízelgázolajok víztartalma nem haladta meg a szabványban előírt maximumot, míg a biodízeleké igen. A biodízelek kezdeti víztartalma eltérő volt; az elegyek víztartalma közel

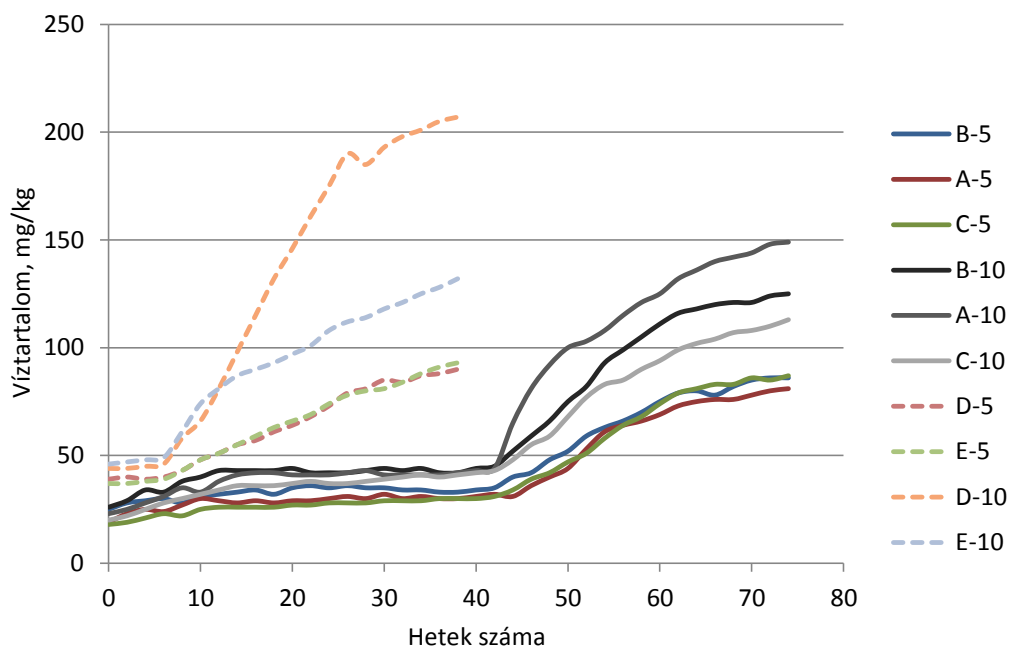
arányosnak bizonyult azok biodízel tartalmával, amely várható volt a biodízel vízabszorbeáló tulajdonsága miatt.



16. Ábra
Biodízelek víztartalmának változása



17. Ábra
Dízelgázolajok víztartalmának változása



18. Ábra
Az 5 és 10 % biodízel-tartalmú dízelgázolajok víztartalmának változása

2.4.1.5. Sűrűség

A minták sűrűségének mérése során a vizsgálati idő alatt lényeges változást nem tapasztaltam, minden minta ezen tulajdonsága megfelelt a szabványok előírásainak.

2.4.1.6. Kinematikai viszkozitás

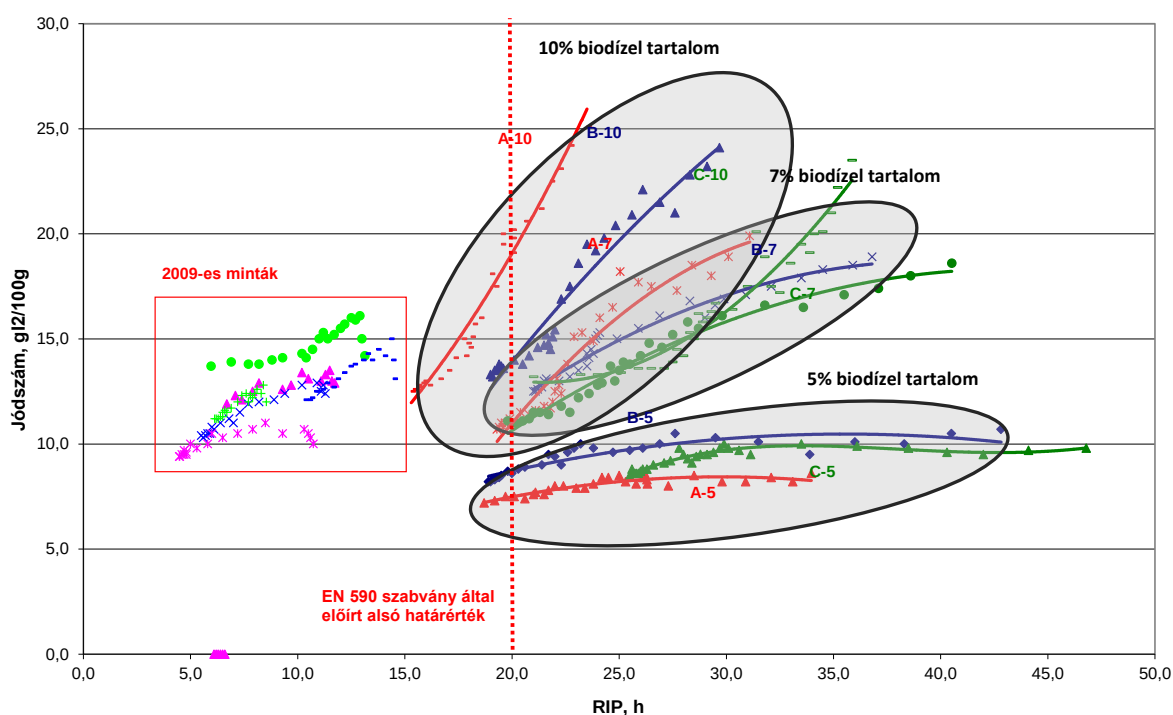
A minták kinematikai viszkozitásának mérése során a vizsgálati idő alatt lényeges változást nem tapasztaltam, minden minta ezen tulajdonsága megfelelt a szabványok előírásainak.

2.4.1.7. Jódszám és Rancimat indukciós periódus eredményeinek kapcsolata

A biodízel-tartalmú dízelgázolaj elegyek jódszámát a Rancimat indukciós periódus (RIP) függvényében ábrázolva (19. ábra) a következőket állapítottam meg: 5, illetve 7 % biodízel tartalom esetén a biodízel minőségétől kevésbé függ a jódszám és RIP közötti kapcsolat, a különböző biodízelek görbéje szinte együtt fut a biodízel-tartalom függvényében. A 10 % biodízel-tartalmú minták vizsgálata alapján arra következtettem, hogy a biodízel minősége lényegesen befolyásolja a kezdeti indukciós periódust, de a változás mértéke (a görbék meredeksége) közel azonos volt. 5% biodízel-tartalom esetén az indukciós periódus csökkenésével a jódszám alig csökkent; 7 % esetén a görbe meredekebben csökkent, míg 10 % biodízel esetén már lényegesen meredekebben. A tárolási stabilitási vizsgálatok lefolytatása

során gyűjtött eredmények, a jódszám és RIP közötti összefüggések alapján előre lehet jelezni az 5 és 7 % biodízel-tartalmú minták tárolhatóságát. 10 % biodízel-tartalom esetén az előrejelzés bizonytalan, ilyen koncentráció esetén jobban érvényesül a biodízel komponens oxidációs stabilitása.

A 2009 évi minták Rancimat indukciós periódusa már a tárolási stabilitási vizsgálatok kezdetén sem érte el a szabványban előírt minimum 20 h értéket; ezen adatokat csak tájékoztató jelleggel tüntettem fel az ábrán.



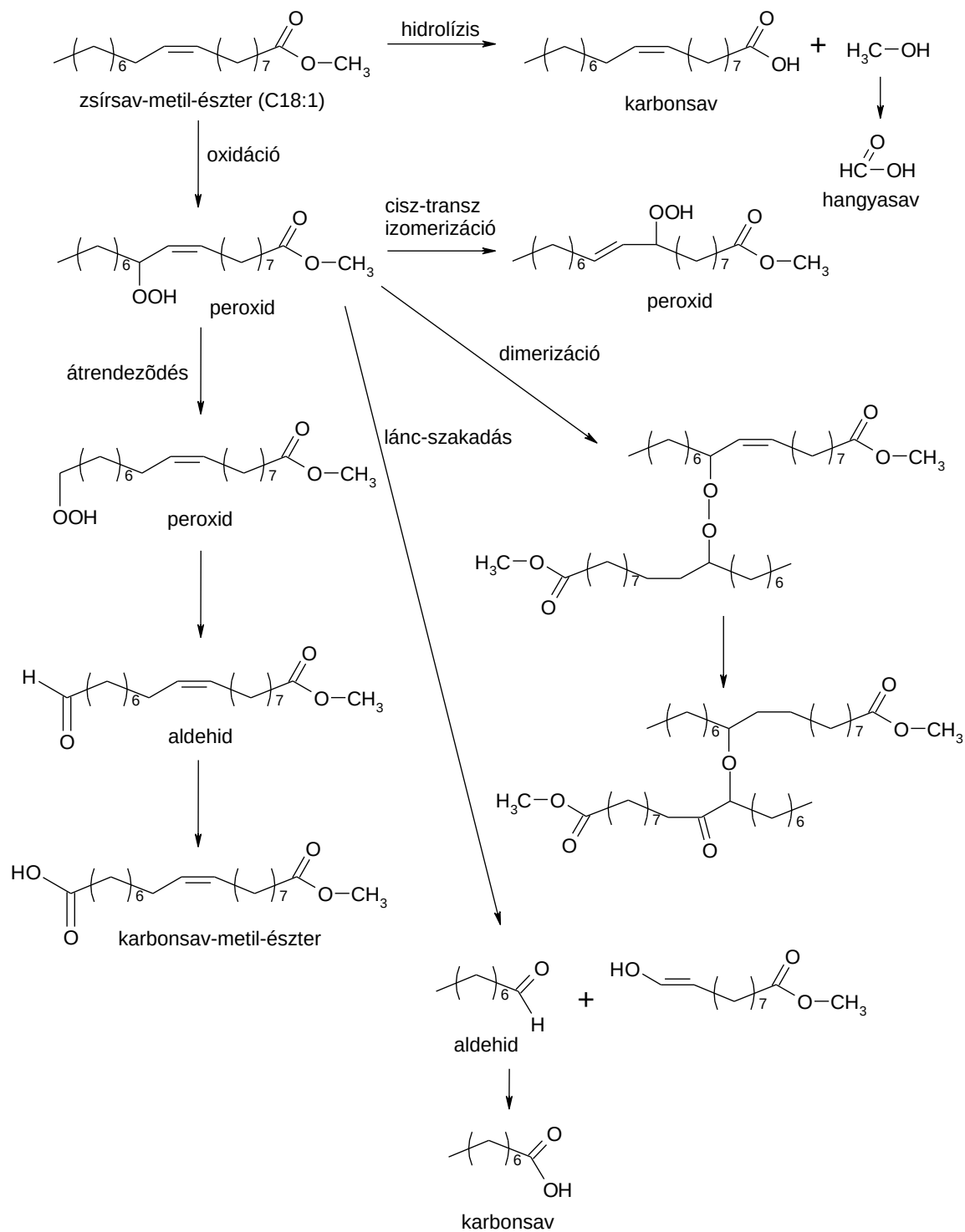
19. Ábra

A biodízel-tartalmú dízelgázolajok jódszáma a Rancimat indukciós periódusuk függvényében

2.4.1.8. A tárolás során végbemenő kémiai változások

A biodízelek stabilitását molekulaszervezetük nagymértékben befolyásolja. Az allil és a bisza-allil pozíciójú hidrogének a molekulából viszonylag könnyen eltávolíthatóak. A biodízelekben a telítetlen kötést tartalmazó molekulák elsődleges oxidációs termékei az allil-hidroperoxidok (20. ábra). Ezek nem stabilak, bonyolult bomlási folyamatok során többféle másodlagos oxidációs terméké alakulhatnak: aldehidekké, ketonokká, majd karbonsavakká. Ez okozza a tárolási stabilitás vizsgálat során minden minta – kiváltképp a 100 % biodízelek - esetében mért savszámnövekedést. A képződő peroxidok a szírsav láncok allil vagy bisz-allil pozíciójú szénatomjaival reakcióba léphetnek: dimerek és oligomereket képezhetnek. Ezáltal

csökken a minták reaktív kettőskötéseinek száma, amit alátámaszt a minták jódszámának csökkenése.



20. Ábra
A tárolás során végbemenő néhány lehetséges kémiai reakció

A zsírsav-metil-észterek bomlása nem csak oxidáció, hanem hidrolízis következtében is végbemehet, ezt szabadgyökök, fémek és savak is indukálhatják. A hidrolízis következtében

az észterekből alkohol és karbonsav keletkezik, ami szintén hozzájárul a savszám növekedéséhez. A tárolás során lejátszódó reakciók csökkentik a biodízelek és a belőlük készített biodízel-tartalmú dízelgázolajok oxidációs stabilitását.

2.4.2. A minták tulajdonságainak változása mesterséges öregítés hatására

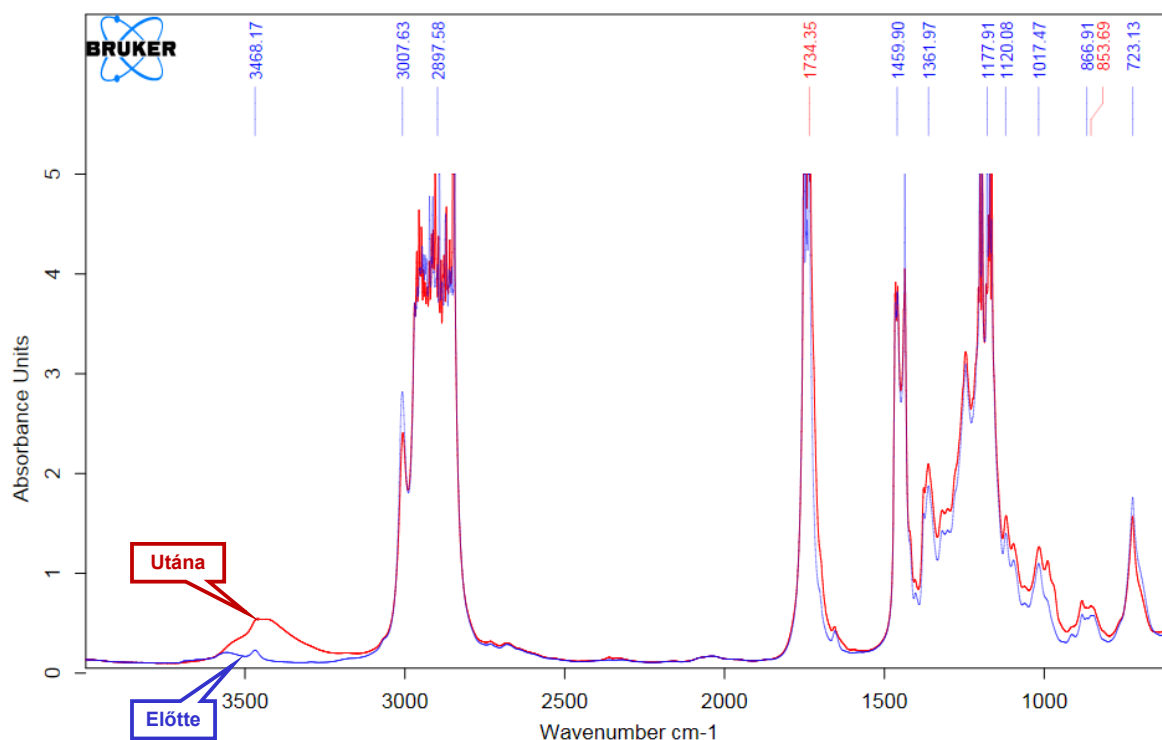
A biodízelek, dízelgázolajok és elegyeik tárolási stabilitásának előrejelzésére alkalmazható módszerekről jelenleg nagyon kevés információ áll rendelkezésre a szakirodalomban (ld. 1.2.2.2.3. fejezet). Kutatómunkám során a minták tulajdonságainak változását kétféle mesterséges öregítési eljárással vizsgáltam:

Az egyik módszer során a Rancimat készülék segítségével 120, 130, 140 és 150°C-on mértem a minták indukciós periódusát. A növelt hőmérsékletű, és ezáltal gyorsított Rancimat indukciós periódus mérések eredményei alapján megállapítottam, hogy az elegyek esetén a stabilitási sorrend eltér a 110 °C-on mértektől (14. és 15. ábra). Ennek oka az lehet, hogy a különböző biodízelek eltérő összetételű alapanyagokból, különböző üzemekben készültek; ezért például a bennük lévő természetes antioxidánsok, oxidációra különösen hajlamos vegyületek mennyisége és fajtája is eltérő, így a magasabb hőmérsékleten más-más stabilitásúak. Megállapítottam, hogy a hőmérséklet növelése nem alkalmas a tárolási stabilitás előrejelzésére, ezért ezen eredmények részletes bemutatásától a dolgozatban eltekintek. A tárolási stabilitási vizsgálati eredmények jó közelítéssel korrelálnak a Rancimat készülékkel 110 °C-on mért értékekkel, tehát a vizsgálati hőmérséklet emelése, azaz az öregedés sebességének felgyorsítása nem ad helyes eredményt a minták tárolási stabilitásának összehasonlítása céljából.

A másik módszer során a Stanhope-Seta cég által kenőolajok stabilitásának vizsgálatához kifejlesztett, a Tanszéken rendelkezésre álló berendezés alkalmazásával a mintákat gyorsított termikus- és oxidációs öregítéssel vizsgáltam, majd mértem tulajdonságaikat. A szigorú vizsgálati körülmények miatt a minták tulajdonságai jelentősen romlottak, az eredményekből egyértelmű következtetéseket levonni nem tudtam, ezért azok bemutatásától eltekintek [152]. Megállapítottam, hogy ez a gyorsított módszer sem alkalmas a minták tárolási stabilitásának előrejelzésére.

2.4.3. Biodízelek oxidációjának nyomon követése infravörös spektroszkópai módszerrel

Biodízelek oxidációjának folyamatát infravörös spektroszkópia segítségével is nyomon követtem. A Rancimat indukciós periódus mérése során a biodízelen 110°C-on 10 l/h levegőt buborékoltatunk át, a keletkező gőzöket pedig desztillált vízben elnyeletjük, aminek folyamatosan mérjük a vezetőképességét. A Rancimat készülékkel történő mesterséges öregítés előtt és után felvettem a FAME jelű, repceolajból készült biodízel infravörös spektrumát (21. Ábra). Az infravörös spektrumokat kiértékelve azt tapasztaltam, hogy a biodízel oxidációja során az 1740 cm^{-1} hullámszámnál található karbonil csúcs intenzitása, valamint az 3000 cm^{-1} C-H csúcs intenzitásának különbsége alig volt detektálható. Egyértelmű változást állapítottam meg azonban a 725 cm^{-1} és 967 cm^{-1} hullámszám tartományokban, amelyek a cisz-transz izomerek arányának megváltozására utalnak. A Rancimat készülékkel végzett mesterséges öregítés után egy széles csúcs jelent meg a $3600\text{--}3250\text{ cm}^{-1}$ tartományban, amely a karbonil- és hidroxil-csoportot tartalmazó vegyületek mennyiségének növekedése okoz [212].



21. Ábra
Biodízel infravörös spektruma a mesterséges öregítés előtt és után

Az eredmények alapján megállapítottam, hogy a biodízelek oxidációja során végbemegy a kettőskötések cisz-transz izomerizációja, a zsírsav-metil-észterekből peroxidok, majd ezek bomlása során hidroxil-csoportot tartalmazó vegyületek képződnek [212]. Az eredmények igazolják a 2.4.1.8. fejezetben ismertetett, a tárolás során végbemenő lehetséges kémiai változásokat. A szakirodalomban fellelhető, és a 1.2.2.2.1. fejezetben összefoglalt információk [138-142] szintén alátámasztják az általam tapasztaltakat.

2.5. Szerkezetében zsírsav-metil-észter tartalmú DD adalékok továbbfejlesztése

2.5.1. Adalékok előállítása különböző aminok felhasználásával

A korszerű dízelgázolajok adalékai közül kiemelt szerepűek a detergens-diszpergens adalékok, ahogy ezt már dolgozatom korábbi részében ismertettem (1.1.2.2. fejezet). A motorhajtóanyagokban főleg a különböző poliizobutilén-mono- és bisz-borostyánkősav-imideket (PIB-mono- és bisz-szukcinimideket), valamint ezek különböző arányú elegyeit használják. Ezen típusú adalékok közé tartozik a kifejlesztett, gyökös iniciálású reakcióval előállított, szerkezetében zsírsav-metil-észter tartalmú szukcinimid adalék is [2-5, 62, 210-215, 217].

A biodízeleket nem csak tiszta (friss) növényolajokból, hanem – kiváltképp az utóbbi években – növényolaj eredetű használt sütőolajok és tiszta növényolajok elegyéből is előállítják. Kísérleti munkám célja volt vizsgálni a biodízel alapanyag használt sütőolaj tartalmának hatását a közbenső termék és az adalék minőségére. A kísérletek során zsírsav-metil-észtert nem tartalmazó, gyökös iniciálású technológiával előállított szukcinimid típusú közbenső terméket is szintetizáltam, ezzel polietilén-poliaminokat acileztem. Így kaptam az adalék végtermékeket. A közbenső termékek és adalékok (végtermékek) előállítását a Tanszéken már korábban kidolgozott körülmények között végeztem. Első lépésben a zsírsav-metil-észter-tartalmú közbenső terméket szintetizáltam poliizobutilén, sztirol, maleinsavanhidrid, gyökös iniciátor, valamint aromás oldószer segítségével, atmoszférikus nyomáson, a reagensek 4 részletben történő adagolásával. Az oldószer és a reagálatlan alapanyagok eltávolítását 200 °C-on, vákuumban végeztem. A közbenső terméket SN-150 alapolajjal hígítottam, majd különböző polietilén-poliaminok acilezésével állítottam elő a végtermékeket, azaz az adalékokat. Ezt a műveletet egy keverővel, hűtővel, nitrogén bevezetéssel, hőmérővel felszerelt, ötnyakú lombikban, inert atmoszférában végeztem. Az

alapanyagot tartalmazó közbenső termékhez folyamatos keverés közben adtam hozzá a polietilén-poliámin; a reakciókat 165-185 °C-on végeztem 4-6 óra hosszat nitrogén atmoszférában, enyhe vákuum mellett. Az acilezés lejátszódása után az elegyet egy órán keresztül 200 °C-on vákuumban tartottam a nem reagált poliámin eltávolítása céljából. A közbenső termékek és végtermékek előállításának műveleti paramétereit, valamint legfontosabb tulajdonságaikat a 11-14. táblázatokban foglaltam össze [2-5, 62, 210-215, 217].

11. Táblázat

Közbenső termékek előállításának tömeg és műveleti paraméter adatai

Jellemzők	PF-1	PF-2	P-3
A szintézis tömegadatai, kg			
PIB jele:	GI-1000	GI-1000	GI-1000
PIB mennyisége, g	1100	1000	1000
oldószer			
fajtája	xilol	xilol	xilol
mennyisége, g	235	215	360
MSA mennyisége, g	151,8	138	127,4
adagszám	4*37,95	4*34,5	6*21,2
DTBP mennyisége, g	25,28	23	13,8
adagszám	4*6,32	4*5,75	6*2,3
Komonomer			
megnevezés	RME 80:20*	RME 100	-
adagszám	4	4	-
mennyiség, g	352	320	-
Reakció			
hőmérséklet, °C	140	140	140
reakcióidő + utóreagáltatás, h	4+1	4+1	6+1
Reagálatlan és bomlástermék			
eltávolítás hőmérséklete, °C	150	160	150
idő, h	1	1	1
Közbenső termék jellemzői			
Külső megjelenési forma			
KV ₁₀₀ °C, mm ² /s	101,9	93,6	214,3
savszám, mg/KOH/g	85,6	91,3	104
MSA-tart. mg/g	1,8	2,2	3,3
zavarosság 1:9 n-C7-ben	12	11	12

* RME 80:20 = 80% repceolajból és 20% használt sütőolajból előállított zsírsav-metil-észter

A zsírsav-metil-észter (ZSME) tartalmú közbenső termék, de különösen az alapanyagában 20 % használt sütőolaj tartalmú ZSME savszáma kisebb volt a ZSME-t nem tartalmazó gyökös iniciálású közbenső termékénél. Ennek következtében a közbenső termék kevesebb aminnal reagál, tehát kisebb bázisszámú adalékot kapunk, ami a motorhajtóanyag vagy motorolajban történő felhasználás során kevésbé képes a képződő savas komponenseket semlegesíteni.

Az adalékok előállításához 0,8 – 1,2 molarányban a következő aminokat alkalmaztam: dietilén-triamin (DETA), trietilén-tetraamin (TETA), tetraetilén-pentaamin (TEPA),

pentaetilén-hexaamin (PEHA). Az adalékok esetén a potenciális detergens-diszpergens hatékonyságban a közbenső termék függvényében nem volt lényeges különbség. Az adalékok teljes bázisszáma azonban az azonos aminok és azok azonos molarányai esetén a következőképpen alakult: ZSME nélküli adalék > 100% repceolajból előállított ZSME tartalmú adalék > alapanyagában 20 % használt sütóolajból előállított ZSME tartalmú adalék.

12. Táblázat

Szerkezetében zsírsav metil-észtert tartalmazó adalékok előállításának tömeg és műveleti paraméter adatai I.

Jellemzők	SF-13	SF-14	SF-15	SF-16	SF-17	SF-18	SF-19	SF-20	SF-21	SF-22	SF-23	SF-24
Köztí termék	PF-1	PF-1	PF-1	PF-1	PF-1	PF-1	PF-1	PF-1	PF-1	PF-1	PF-1	PF-1
+SN-	+SN-	+SN-	+SN-	+SN-	+SN-	+SN-	+SN-	+SN-	+SN-	+SN-	+SN-	+SN-
150/A	150/A	150/A	150/A	150/A	150/A	150/A	150/A	150/A	150/A	150/A	150/A	150/A
menyiség, g	150+50	150+50	150+50	150+50	150+50	150+50	150+50	150+50	150+50	150+50	150+50	150+50
savszám, mg/KOH/g	85,6	85,6	85,6	85,6	85,6	85,6	85,6	85,6	85,6	85,6	85,6	85,6
Acilezett vegyület	PEHA	PEHA	PEHA	TEPA	TEPA	TEPA	TETA	TETA	TETA	DETA	DETA	DETA
menyiség, g	31,84	26,5	21,2	29,95	21,6	17,28	20,05	16,69	13,35	14,14	11,77	9,42
adagolási hőm., °C	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
adagolások száma	egyszerre	egyszerre	egyszerre	egyszerre	egyszerre	egyszerre	egyszerre	egyszerre	egyszerre	egyszerre	egyszerre	egyszerre
reakció hőm., °C	175	175	175	175	175	175	175	175	175	175	175	175
reakció idő, h	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Mólarány, PIBBA:AV	1:1,2	1:1	1:0,8	1:1,2	1:1	1:0,8	1:1,2	1:1	1:0,8	1:1,2	1:1	1:0,8
Nem reagált vegy. eltáv. hőm., °C	190	190	191	190	190	190	190	190	190	190	190	190
időtartam, h	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Olajtartalom, %	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
KV 100 °C, mm ² /s	1122	1032	1210	590	635,7	654	288	328,9	332	275	205	245,6
TBN, mg/KOH/g	90,2	78,1		79,5	64,3		65,8	50,0		35,0	29,9	
Nitrogén tartalom, %	4,3	3,75		3,79	3,37		3,17	2,65		2,2	2,13	
Zav.1:1 C ₇ -ben	9	8	10	10	7	9	11	10	9	9	13	11
2% adalék + SN-150/A												
KV40°C, mm ² /s	36,55	36,19	36,08	35,75	35,83	35,64	35,44	35,66	35,74	35,56	35,23	35,75
KV100°C, mm ² /s	5,99	5,95	5,93	5,86	5,88	5,92	5,83	5,88	5,88	5,86	5,84	5,92
VI _E	108	108	107	106	106	109	106	107	107	107	107	108
DD hatás-vizsg.												
DI, %	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
M, mm	75	79	71	73	73	70	73	72	71	73	73	67
PDDH, %	78	80	76	77	77	76	77	76	76	77	77	74

13. Táblázat
Szerkezetében zsírsav metil-észtert tartalmazó adalékok előállításának tömeg és műveleti paraméter adatai II.

Jellemzők	SF-25	SF-26	SF-27	SF-28	SF-29	SF-30	SF-31	SF-32	SF-33	SF-34	SF-35	SF-36
Közi termék	PF-2	PF-2	PF-2	PF-2	PF-2	PF-2	PF-2	PF-2	PF-2	PF-2	PF-2	PF-2
	+SN- 150/A	+SN- 150/A	+SN- 150/A	+SN- 150/A	+SN- 150/A	+SN- 150/A	+SN- 150/A	+SN- 150/A	+SN- 150/A	+SN- 150/A	+SN- 150/A	+SN- 150/A
menyiség, g	150+50	150+50	150+50	150+50	150+50	150+50	150+50	150+50	150+50	150+50	150+50	150+50
savszám, mg/KOH/g	91,3	91,3	91,3	91,3	91,3	91,3	91,3	91,3	91,3	91,3	91,3	91,3
Acilezett vegyület	PEHA	PEHA	PEHA	TEPA	TEPA	TEPA	TETA	TETA	TETA	DETA	DETA	DETA
menyiség, g	23,04	28,3	22,64	23,04	27,68	18,43	21,4	17,8	14,24	15,08	12,55	10,04
adagolási hőm., °C	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
adagolások száma	egyszerre	egyszerre	egyszerre	egyszerre	egyszerre	egyszerre	egyszerre	egyszerre	egyszerre	egyszerre	egyszerre	egyszerre
reakció hőm., °C	175	175	175	175	175	175	175	175	175	175	175	175
reakció idő, h	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Mólarány, PIBBA:AV	01:01,2	1:01	01:00,8	01:01,2	1:01	01:00,8	01:01,2	1:01	01:00,8	01:01,2	1:01	01:00,8
Nem reagált vegy. eltáv. hőm., °C	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190
időtartam, h	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Olajtartalom, %	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
KV 100 °C, mm ² /s	1021	1332	1280	511,5	555,2	687,4	334,7	339,3	432,8	271	256,5	268,3
TBN, mg/KOH/g	120,6	99,2		104,3	87		71,2	60,3		34,9	31,2	
Nitrogén tartalom, %	4,7	4,03		4,2	3,63		3,3	2,9		2,33	2,15	
Zav.1:1 C ₇ -ben	11	12	10	9	10	10	9	11	8	11	10	8
2% adalék + SN-150/A												
KV40°C, mm ² /s	35,92	36,41	36,77	35,92	35,65	35,93	35,41	35,42	36,3	35,41	35,49	35,88
KV100°C, mm ² /s	5,92	6,02	6,06	5,92	5,89	5,94	5,84	5,87	5,94	5,87	5,86	5,92
VI _E	108	110	110	108	107	109	107	108	108	107	107	108
DD hatás-vizsg.												
DI, %	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
M, mm	71	66	65	71	72	67	72	73	71	73	73	69
PDDH, %	76	74	73	76	76	74	76	77	76	77	77	75

14. Táblázat

Szerkezetében zsírsav metil-észtert nem tartalmazó adalékok előállításának tömeg és műveleti paraméter adatai

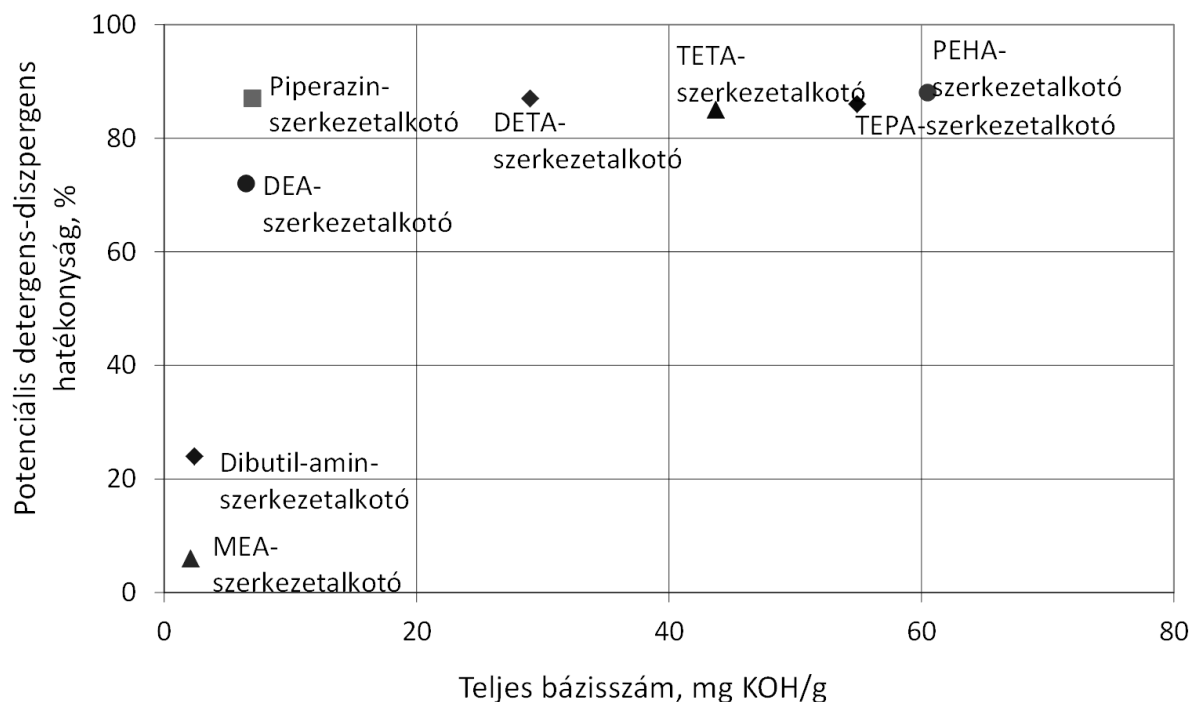
Jellemzők	S-1	S-2	S-3	S-4	S-5	S-6	S-7	S-8	S-9	S-10	S-11	S-12
Közi termék	PF-3	PF-3	PF-3	PF-3	PF-3	PF-3	PF-3	PF-3	PF-3	PF-3	PF-3	PF-3
	+SN-	+SN-	+SN-	+SN-	+SN-	+SN-	+SN-	+SN-	+SN-	+SN-	+SN-	+SN-
	150/A	150/A	150/A	150/A	150/A	150/A	150/A	150/A	150/A	150/A	150/A	150/A
menyiség, g	150+80	150+80	150+80	150+80	150+80	150+80	150+80	150+80	150+80	150+80	150+80	150+80
savszám, mg/KOH/g	104	104	104	104	104	104	104	104	104	104	104	104
Acilezett vegyület	PEHA	PEHA	PEHA	TEPA	TEPA	TEPA	TETA	TETA	TETA	DETA	DETA	DETA
menyiség, g	38,7	32,2	25,8	31,53	26,24	21,00	24,37	20,28	16,22	17,18	14,3	11,44
adagolási hőm., °C	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
adagolások száma	egyszerre	egyszerre	egyszerre	egyszerre	egyszerre	egyszerre	egyszerre	egyszerre	egyszerre	egyszerre	egyszerre	egyszerre
reakció hőm., °C	175	175	175	175	175	175	175	175	175	175	175	175
reakció idő, h	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Mólarány, PIBBA:AV	1:1,2.	1:1	1:0,8	1:1,2.	1:1	1:0,8	1:1,2.	1:1	1:0,8	1:1,2.	1:1	1:0,8
Nem reagált vegy. eltáv.												
hőm., °C	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190
időtartam, h	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Olajtartalom, %	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
KV 100 °C, mm ² /s	299,6	342,3	416,2	246,7	277	341,2	231,8	240,5	284	217,3	223,7	251,4
TBN, mg/KOH/g	132,0	120,1	83	105	104,7	73,1	68,4	65,2	49,7			
Nitrogén tartalom, %	4,63	4,03	3,33	3,89	3,62	2,96	2,94	2,8	2,37			
Zav.1:1 C ₇ -ben	16	16	15	18	18	17	20	22	21	19	20	18
2,3% adalék + SN-150/A												
KV40°C, mm ² /s	36,09	35,64	36,05	36,04	36,08	36,94	36,27	36,00	36,08	35,89	35,95	35,93
KV100°C, mm ² /s	5,91	5,89	5,94	5,93	5,94	6,06	5,90	5,89	5,89	5,91	5,89	5,98
VI _E	106	108	108	108	108	109	105	106	105	107	106	110
DD hatás-vizsg.												
DI, %	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
M, mm	66	63	62	67	63	65	55	67	55	76	74	74
PDDH, %	74	72	72	74	72	73	69	74	69	78	77	77

A végtermékek (adalékok) előállítására az alapolajjal hígított PF-1 közbenső termékkel különböző aminokat acileztem 1,0:1,0 molarány alkalmazásával (15. táblázat). Korábbi kísérleteim során szinte kizárólag különböző polietilén-poliaminokat használtam az adalékok előállítására, mivel a hagyományos szukcinimid típusú detergens adalékok esetén ezeket találtam kedvezőnek a megfelelő potenciális detergens-diszpergens hatékonyság elérésére. A polietilén-poliaminok alkalmazása minden esetben jó DD hatékonyságot eredményezett magas TBN mellett. A többi amin felhasználásával alacsonyabb DD hatékonyságú és kisebb bázisszámú adalékokat kaptam, kivéve a piperazint, amellyel a megfelelő hatékonyságot alacsony bázisszám mellett is elértem (15. táblázat). A kisebb bázisszám kedvező a fluoro-elasztomerekkel való összeférhetőség szempontjából, azonban a tisztító és tisztántartó funkció miatt ez másodlagos jelentőségű [210, 211].

A 22. ábrán látható, hogy a különböző aminokkal szintetizált adalékok potenciális detergens-diszpergens hatékonysága hogyan változik a TBN függvényében. Ez lehetővé teszi, hogy a polietilén-poliaminok és a piperazin segítségével a felhasználási területnek megfelelő bázisszámú adalékokat lehessen szintetizálni, melyek detergens-diszpergens hatékonysága nagy [210, 211].

15. Táblázat
ZSME molekulaalkotót tartalmazó adalékok szintézisének főbb paramétere és tulajdonsága

Jellemzők	SF-37	SF-38	SF-39	SF-40	SF-41	SF-42	SF-43	SF-44
Acilezőszer	TEPA	DETA	PEHA	TETA	MEA	DEA	Piperazin	Dibutil-amin
Mólarány	1,0:1,0	1,0:1,0	1,0:1,0	1,0:1,0	1,0:1,0	1,0:1,0	1,0:1,0	1,0:1,0
Megjelenés	Fényes	Fényes	Fényes	Fényes	Fényes	Fényes	Fényes	Fényes
TBN, mg KOH/g	54,9	29,0	60,5	43,7	2,1	6,5	7,0	2,4
Nitrogén tartalom, %	2,5	1,58	2,43	1,98	0,21	0,56	0,6	0,38
Átlagos molekulatömeg	1500	1750	1350	1725	1350	1450	2350	5400
3 % (aktív anyagra vonatkoztatva) adalék SN-150 alapolajban								
V.I.E	112	108	107	106	105	106	107	106
Detergens Index, % (max. 100)	100	100	100	100	0	100	100	43
Mosóhatás, mm (max. 125)	94	96	99	93	13	62	95	11
Potenciális Detergens-Diszpergens Hatékonyság, % (max. 100)	86	87	88	85	6	72	87	24



22. Ábra

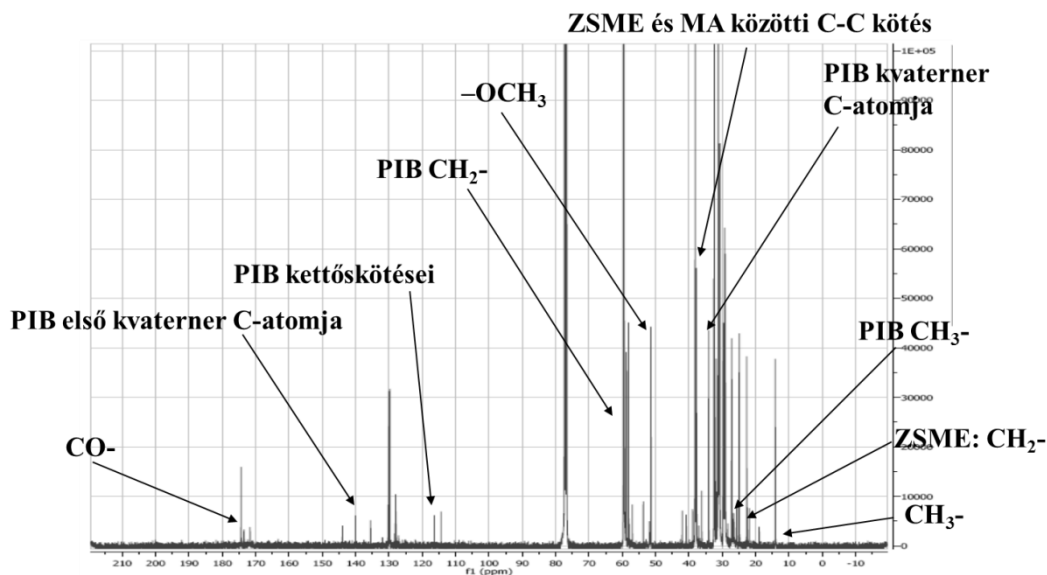
Az adalékok (az ábrán az acilezett amin nevével jelölve) potenciális detergens-diszpergens hatékonysága a teljes bázisszám függvényében

2.5.2. Zsírsav-metil-észter-tartalmú DD adalékok szerkezetének vizsgálata

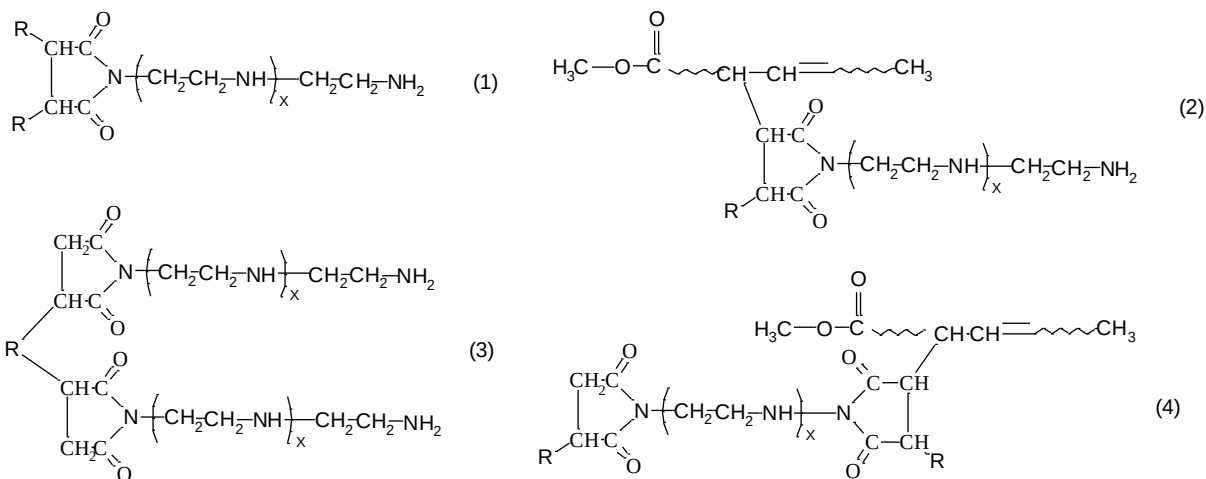
A közbenső termékek és végtermékek (adalékok) szerkezetének meghatározását gélpermeációs kromatográfia (GPC), infravörös (IR) spektroszkópia és mágneses rezonancia (NMR) segítségével végeztem. Az IR és GPC vizsgálatok korábbi eredményeit [3, 4], mely szerint a zsírsav-metil-észter, mint molekulaalkotó van jelen a közbenső termék és az adalék szerkezetében, az ^1H és a ^{13}C NMR vizsgálatok eredményei (23. ábra) is megerősítették [5].

A poliizobutilén (PIB), valamint a ZSME apoláris része (szénhidrogénlánc) gázolajoldható szénhidrogénláncok. Az elvégzett szerkezetvizsgálatok alapján feltételezem, hogy a kifejlesztett adalékelegyek bizonyos részarányban tartalmaznak olyan molekulákat is, amelyekben két PIB lánc (24. ábra 1. képlet) vagy egy PIB és egy ZSME lánc kapcsolódik egy maleinsavanhidridhez (24. ábra 2. képlet). Ezért ezek nagyobb méretű szennyeződések is diszperzióban tudnak tartani, mint a csak egy PIB láncot tartalmazó vegyületek. Ezen kívül a poliizobutilén-di-borostyánkősavanhidrid szerkezetű vegyületeket is megtalálhatóak az adalékelegyekben, amennyiben két maleinsavanhidrid kapcsolódik egy PIB láncához (24. ábra, 3. képlet). Ezen molekula nitrogén-tartalma nagyobb, ami nagyobb TBN-t (összes bázisszámot) eredményez, és így nagyobb savsemlegesítő hatást is. Az adalékelegyek

továbbá tartalmazhatnak olyan bisz-szerkezetű szukcinimidet, amelyben az egyik molekulafélen van RME, a másikon pedig nincs, miközben egy-egy PIB-lánc mindkét molekularészhez kapcsolódik (24. ábra 4. képlet) [212].



23. Ábra
A kifejlesztett közbelső termék ^{13}C NMR spektruma

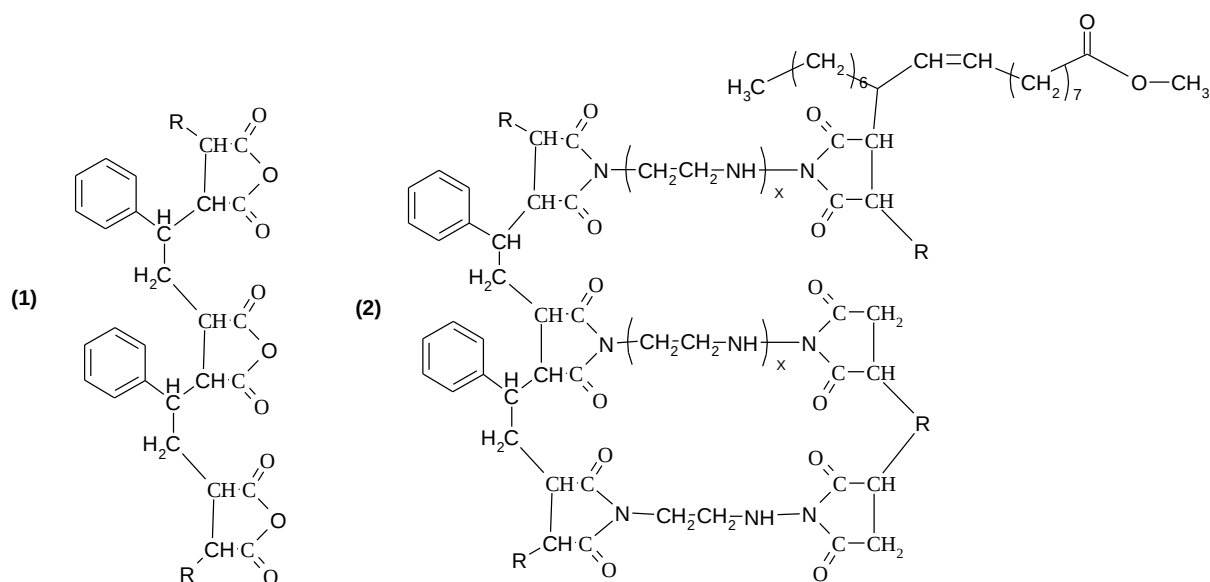


ahol R: poliizobutilén (Mn=1000), x: egész szám (jellemzően 2-4)

24. Ábra
Az új szerkezetű detergens-diszpergens adalékok jellemző molekulászerkezete

2.5.3. Szerkezetében sztirol komonomert és zsírsav-metil-észtert tartalmazó DD adalékok kifejlesztése

Kísérleteket végeztem a zsírsav-metil-észter komponensnek és sztirol komonomernek az adalékszerkezetbe való együttes beépítésére. Ennek során célom volt az adalék alkalmazástechnikai tulajdonságainak szélesítése. A sztirol komonomer beépítését a kísérleteim elején a zsírsav-metil-észter komponenssel együtt kívántam elvégezni, azonban, nem kaptam kedvező eredményeket. Megállapítottam, hogy a sztirol komonomer és a zsírsav-metil-észter komponens beépítése a PIBBA szerkezetébe nem lehetséges egy reakciólépésben. Ennek oka az lehet, hogy mind a sztirol, mind a zsírsav-metil-észter, továbbá a poliizobutilén is a maleinsavanhidridhez próbálnak kapcsolódni, tehát versengenek, aminek következtében nem tud kialakulni a kívánt adalékszerkezet. Kísérleti munkám további részében ezért új előállítási módot kerestem a sztirol komonomer beépítésére, majd bisz-szukcinimid szerkezet kialakítására. Az előállítás folyamatát az 26. ábrán mutatom be: a sztirol komonomert beépítettem a közbenső termék szerkezetébe, majd ezt reagáltattam egy zsírsav-metil-észter komponens tartalmazó szukcinimiddal. Ennek következtében a sztirol komonomer tartalmú közbenső termék anhidrid része reagál a szukcinimid szabad aminos csoportjával, és bisz-szerkezetű, ún. „létra” alakú molekulák jönnek létre (25. ábra).



ahol R: poliizobutilén (Mn=1000), x: egész szám (jellemzően 2-4)

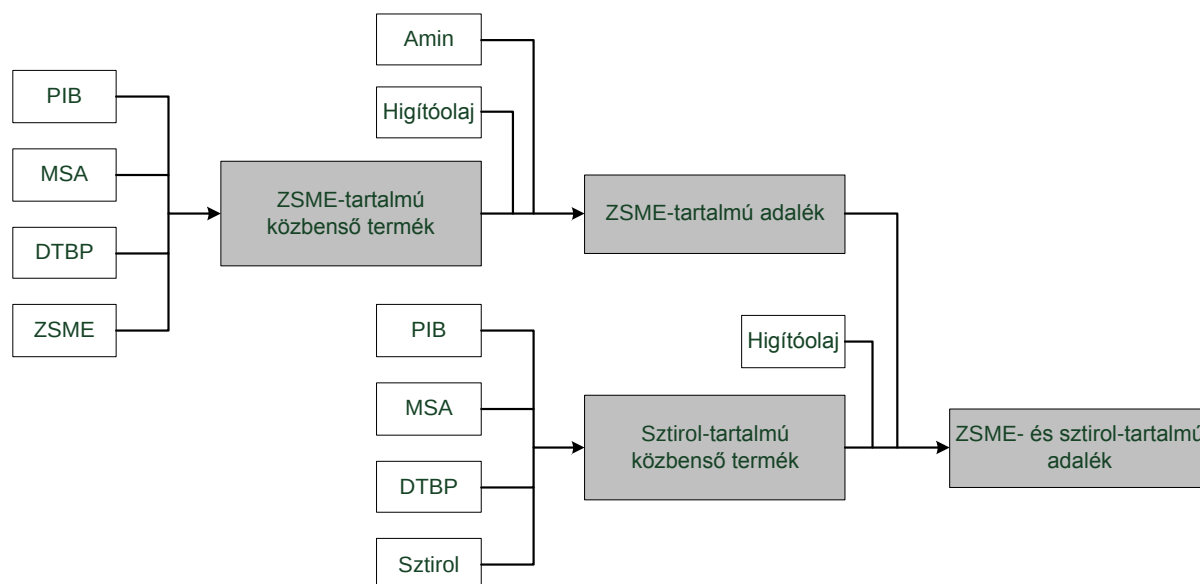
25. ábra

A közbenső termék (1) és az adalék (2) lehetséges szerkezete

A sztirol komonomer-tartalmú adalék közbenső termékének előállítását a ZSME-tartalmú közbenső termék szintéziséhez hasonló reakciókörülmények között végeztem poliizobutilén, sztirol, maleinsavanhidrid, gyökös iniciátor, valamint aromás oldószer segítségével, azonban nagyobb oldószertartalom (30-50%) alkalmazásával, valamint a reagensek 6 részletben történő adagolásával. A sztirol komonomer-tartalmú közbenső termék előállításának időprogramját a 27. ábra szemlélteti. A közbenső terméket SN-150 alapolajjal hígítottam, majd reagáltattam a ZSME molekulaalkotót tartalmazó „SF” jelű adalékkal, ezáltal a sztirol komonomer-tartalmú közbenső termékből és a ZSME-tartalmú monoszukcinimid adalékból bisz-szukcinimid típusú adalék szerkezet alakul ki [62, 210, 211].

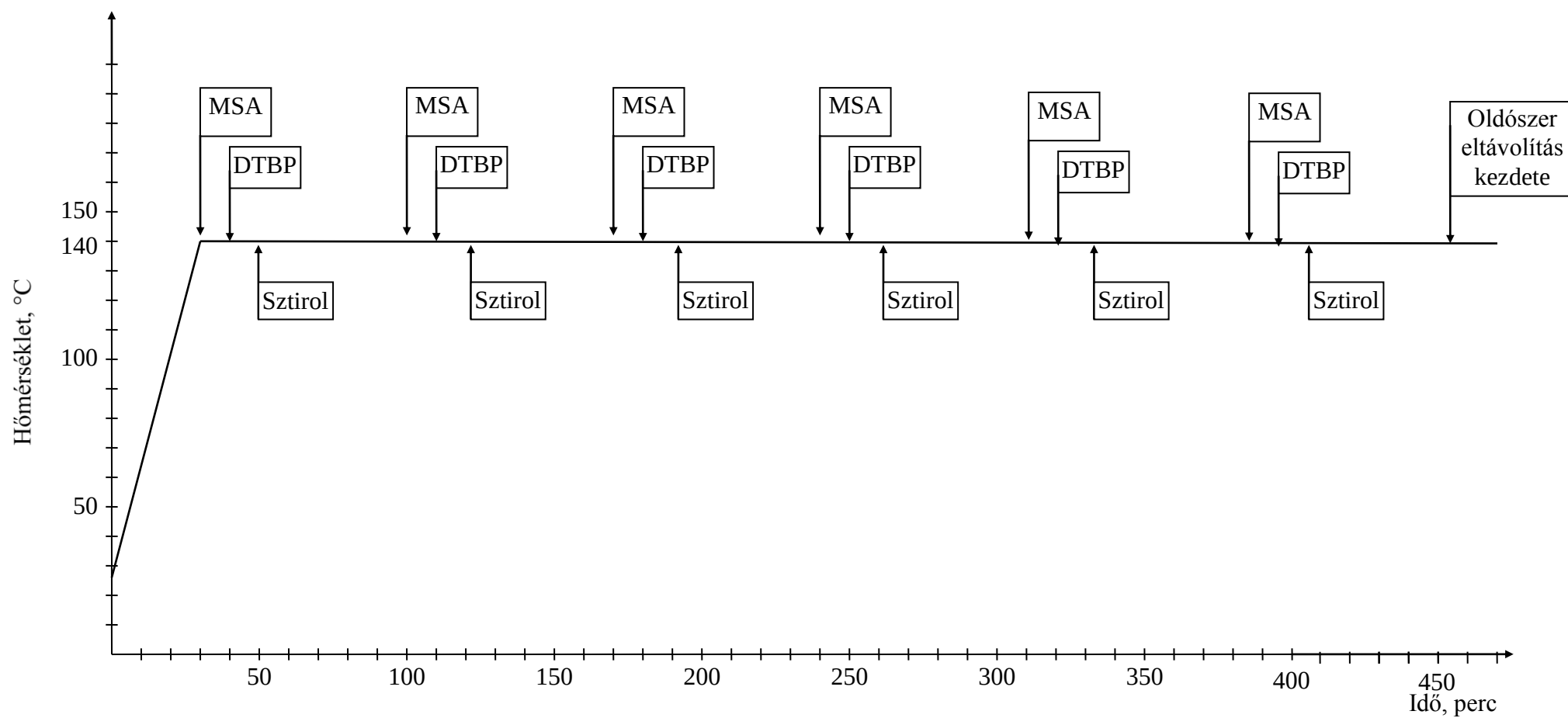
A sztirol komonomer tartalmú közbenső termék minőségét az előállítás műveleti paraméterei jelentősen befolyásolják. A közbenső termékek főbb tulajdonságait a 16. táblázatban foglaltam össze. Az azonos hőmérsékleten, de különböző poliizobutilén – maleinsavanhidrid – sztirol alapanyag molarány mellett végzett reakciók esetén az MSA molarányának növelése nagyobb aktívanyag-tartalmat, savszámot és számátlagos molekulatömeget eredményezett.

A sztirol komonomer-tartalmú közbenső termékeket a zsírsav-metil-észter molekulaalkotót tartalmazó adalékkal (17. táblázat) reagáltattam, így kaptam az adalék végtermékeket (18. táblázat) [62, 210, 211].



26. Ábra
Szerkezetében sztirol komonomert és zsírsav-metil-észtert tartalmazó DD adalékok előállításának elvi vázlata

A sztirol komonomer-tartalmú közbenső termékek és a zsírsav-metil-észter molekulaalkotót tartalmazó adalékok reagáltatásával olyan bisz-szukcinimid szerkezetű adalékokat állítottam elő, amelyek bázisszáma lényegesen alacsonyabb a kereskedelmi mono-biszsukcinimidénál és a csak ZSME molekulaalkotót tartalmazó, polietilén-poliaminokkal szintetizált adalékokénál (~30-60 mg KOH/g), azonban potenciális detergens-diszpergens hatékonyságuk a mérés hibahatárán belül azonos volt. A kisebb nitrogén tartalom és a szabad amin-csoportok hiánya miatt ezen adalék tömítésekkel való összeférhetősége is nagyon jó.



27. Ábra
Gyökös iniciálású, sztirol komonomer-tartalmú közbenső termék előállításának időprogramja

16. Táblázat
Szerkezetében sztirol komonomert tartalmazó közbenső termékek előállításának tömeg és műveleti paraméter adatai

Jellemzők	PK-1	PK-2	PK-3	PK-4	PK-5	PK-6	PK-7	PK-8	PK-9	PK-10	PK-11
PIB mennyisége, g	GI-1000 100	GI-1000 200	GI-1000 200	GI-1000 200	GI-1000 200	GI-1000 200	GI-1000 100	GI-1000 200	GI-1000 200	GI-1000 200	GI-1000 200
Oldószer fajtája	xilol	xilol	xilol	xilol	xilol	xilol	xilol	xilol	xilol	xilol	xilol
mennyisége, g (% reakcióelegyre)	40,1 (15)	80,2 (15)	80,2 (15)	65,0 (20)	80,2 (24)	80,2 (24)	40,1 (15)	80,2 (24)	80,2 (24)	80,2 (24)	80,2 (24)
MSA mennyisége, g (adagszám)	15,38 (6)	37,2 (6)	37,2 (6)	37,2 (6)	37,2 (6)	37,2 (6)	18,6 (6)	37,2 (6)	37,2 (6)	37,2 (6)	37,2 (6)
önmagában	6 × 2,56	6 × 6,2	6 × 6,2	6 × 6,2	6 × 6,2	6 × 6,2	6 × 3,1	6 × 6,2	6 × 6,2	6 × 6,2	6 × 6,2
% össz. MSA-ra	4 × 16,7	6 × 16,7	6 × 16,7	6 × 3,4	6 × 16,7	6 × 16,7	6 × 16,7	6 × 16,7	6 × 16,7	6 × 16,7	6 × 16,7
PIB:MSA mólarány	1,0:1,6	1,0:1,9	1,0:1,9	1,0:1,9	1,0:1,9	1,0:1,9	1,0:1,9	1,0:1,9	1,0:1,9	1,0:1,9	1,0:1,9
Komonomer mennyisége, g (adagszám)	sztirol 2,64 (6)	sztirol 18 (6)	sztirol 18 (6)	sztirol 18,6 (6)	sztirol 18 (6)	sztirol 18 (6)	sztirol 9 (6)	sztirol 18 (6)	sztirol 18,6 (6)	sztirol 18,6 (6)	sztirol 18,6 (6)
önmagában	6 x 0,44	6 x 3	6 x 3	6 x 3,1	6 x 3	6 x 3	6 x 1,5	6 x 3	6 x 3,1	6 x 3,1	6 x 3,1
adagolás módja	csepegtetve	csepegtetve	csepegtetve	csepegtetve	csepegtetve	csepegtetve	csepegtetve	csepegtetve	csepegtetve	csepegtetve	csepegtetve
MSA:Komonomer mólarány	1,0:0,16	2,1:1,0	2,0:1,0	2,1:1,0	2,0:1,0	2,0:1,0	2,2:1,0	2,1:1,0	2,1:1,0	2,1:1,0	2,1:1,0
DTBP mennyisége, kg	1,2	2,4	2,4	3,8	2,4	1,8	1,2	2,4	2,4	3,8	2,4
adagszám (% MSA- ra)	6 (7,8)	6 (6,5)	6 (6,5)	6 (10)	6 (6,5)	6 (4,8)	6 (6,5)	6 (6,5)	6 (6,5)	6 (10,2)	6 (6,5)
Reakció											
hőmérséklet, °C	135	135	140	135	130	135	135	135	135	140	140
időtartam, óra	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5
Reagálatlan és bomlástermékek eltávolítása											
hőmérséklet, °C	190	190	190	190	190	190	190	140	140	140	140
nyomás, kPa	~10	~10	~10	~10	~10	~10	~10	~10	~10	~10	~10
időtartam, óra	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

16. Táblázat (folytatás)

Szerkezetében sztirol komonomert tartalmazó közbenső termékek előállításának tömeg és műveleti paraméter adatai

Jellemzők	PK-1	PK-2	PK-3	PK-4	PK-5	PK-6	PK-7	PK-8	PK-9	PK-10	PK-11
Közbenső termék jellemzői											
Külső megjelenési forma	fényes	enyhén opálos					enyhén opálos	Enyhén opálos	Enyhén opálos	Enyhén opálos	Enyhén opálos
Aktívanyag tartalom, %	74,8	78,1	78	76,5	75,8	77,3	-				
KV ₁₀₀ □ _C , mm ² /s	2165	nem mérhető					-	mérhetetlen	mérhetetlen	mérhetetlen	mérhetetlen
Savszám, mg KOH/g	116,3	152	159,9	123,1	117,3	113,9	123,6	150,8	151	152,6	156,8
MSA-tartalom, mg/g	1,1	1,2	3	2,3	1,9	1,2	1,7	3,5	3,2	3,6	4,61
Zavarosság											
1:1 n-heptánban, %	26	81	25	41	49	44	39	79			
9:1 n-heptánban, %	12	33	14	12	19	11	14	22			
GPC adatok											
KMTR Mn	1370	1990	1500	1670	1650	1730		1880	1870	1860	1700
KMTR Mw	2500	4650	3690	4670	4950	4800		4540	4700	4500	4000
KMTR α	1,82	2,34	2,46	2,8	3	2,77		2,41	2,52	2,4	2,3
KMTR M csúcsmax.	1724	2274	1641	1915	1712	1977		2441	2406	2527	2250
KMTR Molekulatömeg tartomány	9300-200	21800-300	20660-200	23660-300	25840-300	24440-300		36600-200	47800-200	40500-200	39000-200
NMTR Mn	15700		27300								
NMTR Mw	17000		28200								
NMTR α	1,08		1,03								
NMTR M csúcsmax.	13737		25522								
NMTR Molekulatömeg tartomány	36000-10000		46480-20660								

17. Táblázat

Szerkezetében zsírsav metil-észtert tartalmazó adalékok előállításának tömeg és műveleti paraméter adatai

Jellemzők	SF-1	SF-2	SF-3	SF-4	SF-5	SF-6	SF-7	SF-8	SF-9	SF-10	SF-11	SF-12
A szintézis főbb paraméterei												
Kiindulási PIBBA	FPF-2	FPF-3	FPF-2	FPF-2	FPF-2	FPF-4	FPF-5	FPF-4	FPF-5	PF-4	PF-4	PF-4
menyisége, g	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75
savszáma, mg KOH/g	83,7	70,8	83,7	83,7	83,7	72,3	66,5	72,3	66,5	96,4	96,4	96,4
Oldószer	SN-150/A	SN-150/A	SN-150/A	SN-150/A	SN-150/A	SN-150/A	SN-150/A	SN-150/A	SN-150/A	SN-150/A	SN-150/A	SN-150/A
hígítóolaj tartalom, %	25	25	25	25	25	25 (25)	25 (25)	25 (25)	25 (25)	25 (25)	25 (25)	25 (25)
Acilezett vegyületek (AV)	TEPA	TEPA	TEPA	PEHA	PEHA	TEPA	TEPA	PEHA	PEHA	PEHA	PEHA	PEHA
átlagos molekulatömege, g/mol	189	189	189	232	232	189	189	232	232	232	232	232
menyisége, g	12,69	10,73	10,57	15,58	12,97	10,96	10,08	13,45	12,38	14,64	16,1	17,57
adagolási mód	egyszerre	egyszerre	egyszerre	egyszerre	egyszerre	egyszerre	egyszerre	egyszerre	egyszerre	egyszerre	egyszerre	egyszerre
adagolási hőm., °C	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
Mólarány, PIBBA:AV	1,2	1,2	1	1,2	1	1,2	1,2	1,2	1,2	1	1,1	1,2
Reakció												
hőmérséklet, °C	175	175	175	175	175	175	175	175	175	175	175	175
időtartama, óra	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
N ₂ + elszívás	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Nem reagált vegyületek eltávolítása kb. 20 kPa-on												
hőmérséklet, °C	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190
időtartam, óra	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Kiválás	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Késztermék												
színe	vörösesbarna	vörösesbarna	vörösesbarna	fényes	fényes	fényes	fényes	fényes	fényes	fényes	fényes	fényes
KV _{100°C} , mm ² /s	535,83	307,18	520,54	669,8	985,1	608,2	697,8	971,2	867,3	3158	1202	1225
TBN, mg KOH/g			79,3	90,3	77,06	62,5	65,3	80	78			
Nitrogéntartalom, %			3,47	4,25	3,68	7,6	8,9	10,3	10,2			
Zavarosság, %												
1:9 n-C7-ben	8	9	7	15	17	8	8	7	10	12	10	9

17. Táblázat (folytatás)
Szerkezetében zsírsav metil-észtert tartalmazó adalékok előállításának tömeg és műveleti paraméter adatai

Jellemzők	SF-1	SF-2	SF-3	SF-4	SF-5	SF-6	SF-7	SF-8	SF-9	SF-10	SF-11	SF-12
1,5% adalék (aktív anyag tartalom) SN-150/A-ban												
KV _{40°C} , mm ² /s	35,34	34,94	35,64	33,24	33,43	35,07	35,18	35,2	35,23	33,77	33,31	33,25
KV _{100°C} , mm ² /s	5,89	5,83	5,94	5,6	5,64	5,77	5,79	5,79	5,83	5,72	5,63	5,63
VI _E	109	108	110	106	107	105	105	105	107	110	108	108
DD hatásvizsgálati adatok												
DI, % (max. 100)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
M, mm (max. 125)	94	90	86	85	81	73	77	77	79	39	43	43
PDDH, % (max. 100)	88	84	82	82	80	77	79	79	80	62	64	64
GPC adatok												
Mn			2470	2170	2180							
Mw			4800	3490	3100							
α			1,96	1,32	1,42							
M csúcsmax.			1755	1756	1740							
Molekulatömeg tartomány			17300-800	19200-1000	11300-1000							

18. Táblázat

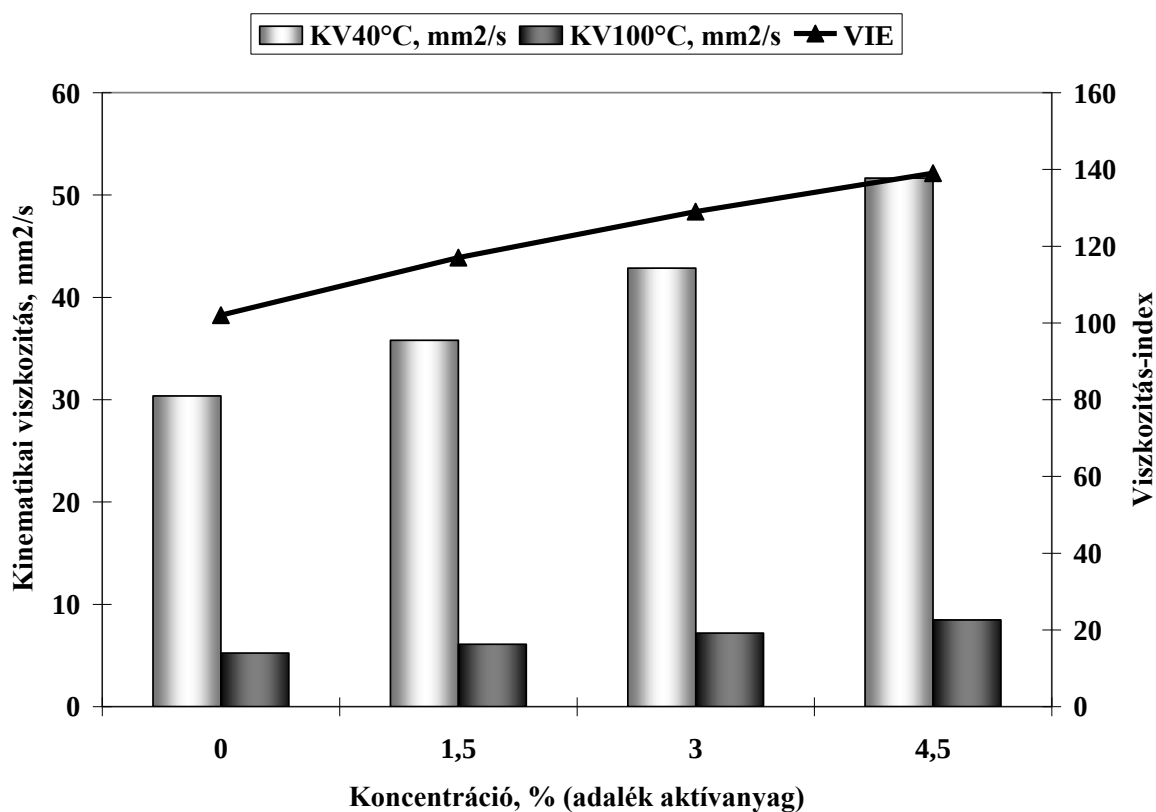
Szerkezetében sztirol komonomert tartalmazó adalékok előállításának tömeg és műveleti paraméter adatai

Jellemzők	SFK-1	SFK-2	SFK-3	SFK-4	SFK-5	SFK-6	SFK-7	SFK-8	SFK-9	SFK-10	SFK-11
A szintézis főbb paramétereit											
Kiindulási PIBBA mennyisége, g	PK-1 40	PK-2 25	PK-2 25	PK-3 10	PK-3 10	PK-4 10	PK-4 10	PK-8 10	PK-8 10	PK-8 10	PK-10 10
savszáma, mg KOH/g	116,3	152	152	159,9	159,9	123,1	123,1	196,8	196,8	196,8	191,5
Oldószer	SN-150/A	SN-150/A	SN-150/A	SN-150/A	SN-150/A	SN-150/A	SN-150/A	SN-150/A	SN-150/A	SN-150/A	SN-150/A
hígítóolaj tartalom, %	50	53,9	87	61,5	61,5	51,6	51,6	70,86	66,68	63,31	65,45
Acilezett vegyületek (AV) átlagos molekulatömege, g/mol	SF-3	SF-4	SF-5	SF-7	SF-9	SF-7	SF-9	SF-10	SF-11	SF-12	SF-11
mennyisége, g	40	57,8	67,9	29,4	30	22,6	23,1	31,9	29,3	27,2	28,55
adagolási mód	egyszerre	egyszerre	egyszerre	egyszerre	egyszerre	egyszerre	egyszerre	egyszerre	egyszerre	egyszerre	egyszerre
adagolási hőm., °C	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
Mólarány, PIBBA:AV	0,75	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Reakció											
hőmérséklet, °C	175	175	175	175	175	175	175	175	175	175	175
időtartama, óra	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
N ₂ + elszívás	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Nem reagált vegyületek eltávolítása kb. 20 kPa-on											
hőmérséklet, °C	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190
időtartam, óra	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Kiválás	-	-	-								
Késztermék											
színe	vörösbarna	fényes,nem homogén	fényes	fényes	fényes	fényes	fényes	Fényes, gumyszerű	fényes	fényes	Fényes
KV _{100°C} , mm ² /s	188	nem mérhető	420,3	50,3	69,6	107,5	122,3	240,2	78,3	99,1	90,6
TBN, mg KOH/g	11,8										
Nitrogéntartalom, %	1,03										
Zavarosság, %			24								
1:9 n-C7-ben	7			7	9	11	9	10	8	7	9

18. Táblázat (folytatás)**Szerkezetében sztirol komonomert tartalmazó adalékok előállításának tömeg és műveleti paraméter adatai**

Jellemzők	SFK-1	SFK-2	SFK-3	SFK-4	SFK-5	SFK-6	SFK-7	SFK-8	SFK-9	SFK-10	SFK-11
1,5% adalék (aktív anyag tartalom) SN-150/A-ban											
KV _{40°C} , mm ² /s	33,5		35,8	33,65	33,87	34,45	34,35	39,49	35,05	34,72	35,12
KV _{100°C} , mm ² /s	5,6		6,09	5,71	5,76	5,75	5,79	6,7	5,93	5,87	5,95
VI _E	106		117	110	111	107	110	126	113	111	113
DD hatásvizsgálati adatok											
DI, % (max. 100)	100		100	100	100	100	100	100	100	100	100
M, mm (max. 125)	83		79	40	85	95	78	46	43	39	40
PDDH, % (max. 100)	81		80	62	82	87	79	65	64	62	62

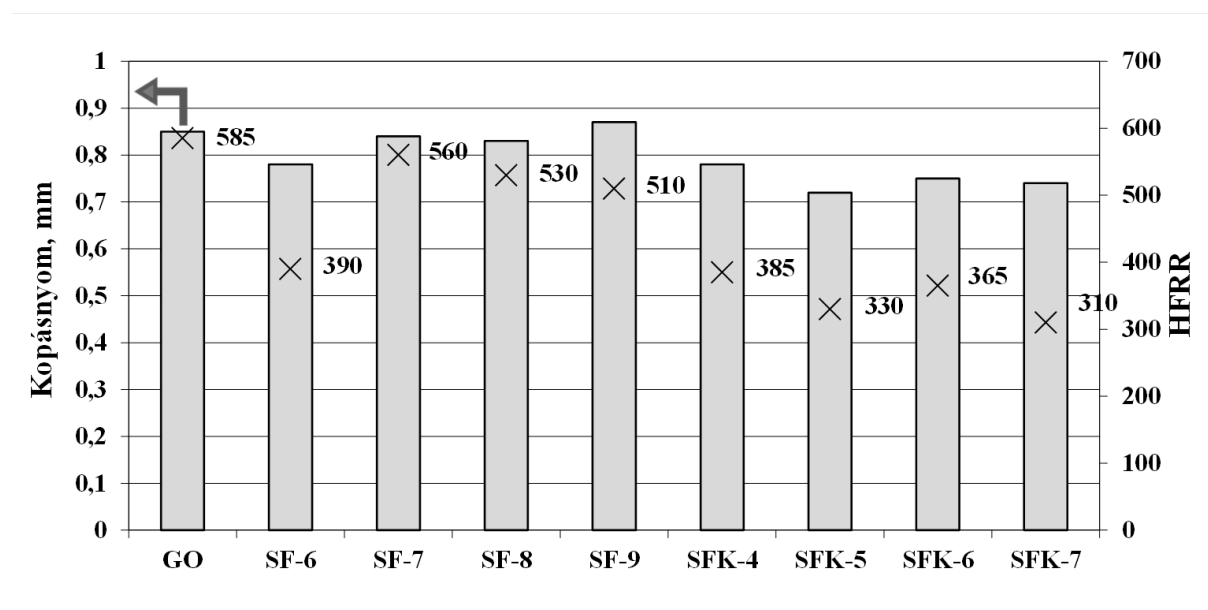
Azt is tapasztaltam, hogy a sztirol komonomer-tartalmú adalékok rendelkeztek viszkozitásindex növelő hatással is, ezáltal – további vizsgálatokat követően – esetleg alkalmasak lehetnek motorolajokban történő felhasználásra is. Kiemelten vizsgáltam az SFK-3 jelű adalék viszkozitásindex-növelő hatását SN-150/A alapolajban különböző koncentrációk esetén. A 28. ábrán látható eredmények alapján megállapítottam, hogy az adaléknak alapolajban jelentős viszkozitásindex növelő hatása van [62, 210, 211].



28. Ábra
Az SFK-3 jelű adalék viszkozitásindex növelő hatása az adalék alkalmazási koncentrációjának függvényében

A ZSME molekulaalkotót tartalmazó, polietilén-poliaminokkal szintetizált, valamint a sztirol komonomert és ZSME molekulaalkotót tartalmazó adalékok kenőképességét 300 mg/kg koncentrációban adalékolatlan dízelgázolajban is meg vizsgáltam egy módosított négygolyós gép segítségével (300 N terhelés, 1 óra). Az álló golyókon (3 db) keletkezett kopásnyomok átlagértékét a 29. ábrán foglaltam össze. A ZSME molekulaalkotót tartalmazó adalékok közül a TEPA-val acilezett SF-6 jelű bizonyult a legkedvezőbbnek a kenőképesség javítása szempontjából. Az eredményekből azonban látszik, hogy a sztirol komonomert is tartalmazó adalékok minden esetben jelentősen javították az adalékolatlan dízelgázolaj (GO)

kenőképeségét. Legkedvezőbbnek a SFK-7 és SFK-5 jelű adalékokat találtam. Ezeket a PEHA felhasználásával gyártott SF-9 adalékból állítottam elő. A zsírsav-metil-észter molekulaalkotót tartalmazó adalékból (TEPA tartalmú SF-7) előállított SFK-4 és SFK-6 jelű adalékok szintén kedvező kenőképeségjavító tulajdonságúnak bizonyultak. Elvégeztem ezen adalékok kenőképeség javító hatásának vizsgálatát HFRR készülékkel is. Azonos adalékkoncentrációk esetén ezzel a módszerrel is az előzőekben bemutatott kenőképeség javító sorrendet állapítottam meg [211].



29. Ábra
Az adalékok kenőképeségjavító hatása (adalékkoncentráció 300 mg/kg)

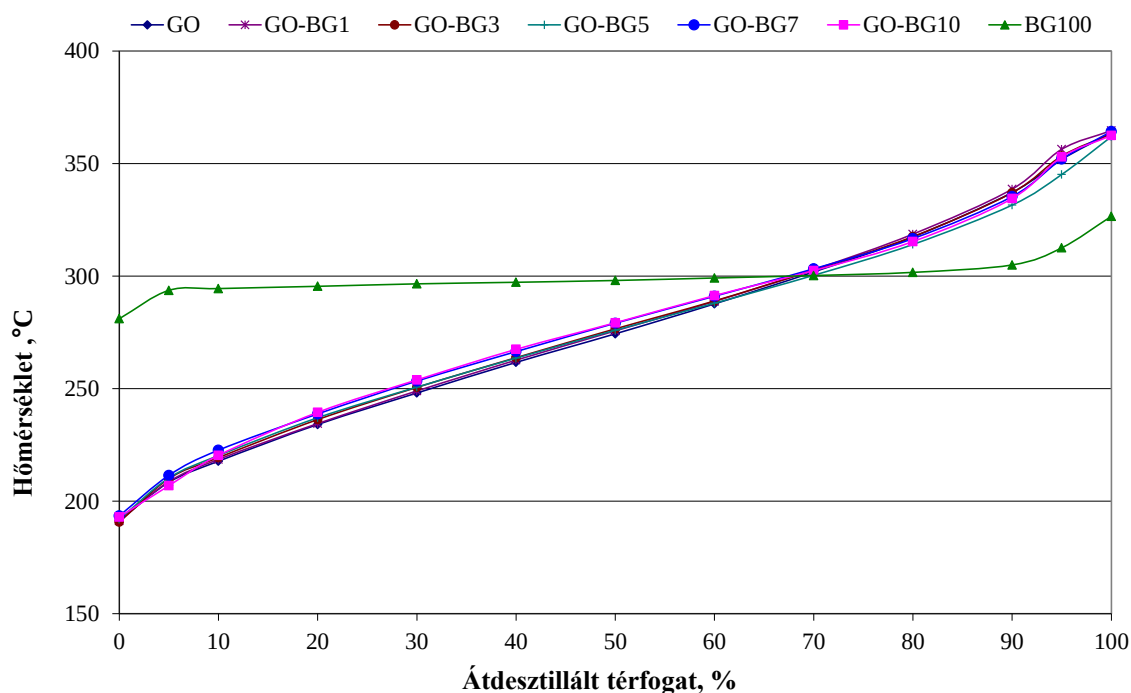
Összességében megállapítottam, hogy lehetséges olyan szukcinimid típusú, zsírsav-metil-észter és sztirol-komonomer tartalmú adalék előállítása, amelynek jelentős kiegészítő viszkozitásindex-növelő hatása van a megfelelő detergens-diszpergens hatékonyság mellett. Ha kenőolaj kompozíciókban ezen adalék nem rontja az egyéb jellemzőket, akkor jelentős költségmegtakarítás érhető el a formulázáskor, hiszen a zsírsav-metil-észter tartalmú (sztirol komonomer nélküli) szukcinimid adalék kiegészítő kopásgátló- és korróziógátló hatékonysággal is rendelkezik.

2.5.4. Szerkezetében zsírsav-metil-észter tartalmú DD adalékok hatásvizsgálata biogázolaj- tartalmú dízelgázolajokban

A szakirodalom nem tartalmaz információt a biogázolaj dízelgázolajba történő bekeverésével kapcsolatban. Ez a termék nemzetközi kereskedelmi forgalomban csak nagyon korlátozottan hozzáférhető, teljesen új. Ezért kísérleteim első részében vizsgáltam az előállított biogázolaj dízelgázolajba történő bekeverhetőségét, és az elegyek tulajdonságait. A főbb jellemzőket a 19. táblázatban foglaltam össze, a desztillációsgörbéket pedig a 30. ábrán mutatom be. A biogázolaj a dízelgázolajhoz képest viszonylag szűkebb forráspont-tartományú, ezért vizsgáltam a minták desztillációs jellemzőit is. A mérések célja annak megállapítása volt, hogy az elegyek forráspont görbéit milyen mértékben befolyásolja 1-10 % biogázolaj bekeverése. Megállapítottam, hogy az biogázolaj 10 % koncentrációban alkalmazva is csekély mértékben gyakorol hatást a dízelgázolaj desztillációs jellemzőire [62].

19. Táblázat
Az alapgázolaj és a biogázolaj-tartalmú dízelgázolajok főbb jellemzői

Minta jele	GO	BG100	G0-BG 1	G0-BG 3	G0-BG 5	G0-BG 7	G0-BG10
Biogázolaj tartalom, %	0	100	1	3	5	7	10
Kinematikai viszkozitás 40°C-on, mm²/s	2,887	3,749	2,896	2,911	2,925	2,942	2,9718
Sűrűség 15,6°C-on, g/cm³	0,836	0,770	0,835	0,835	0,834	0,832	0,830
Savszám, mg KOH/g	0,07		0,09	0,09	0,11	0,12	0,12
Jódszám, gI₂/100g	5,9		6,2	6,8	7,5	8,8	10,1
Desztillációs jellemzők, °C							
Kezdőforráspont	191,5	281,1	191,3	190,7	192,0	193,5	193,0
5%	208,4	293,7	208,7	210,0	210,3	211,5	206,9
10%	217,8	294,5	218,6	219,4	220,3	222,7	220,4
20%	234,1	295,5	234,5	236,3	237,1	238,8	239,5
30%	248,1	296,6	249,0	250,6	250,7	253,4	253,9
40%	261,7	297,3	262,7	263,8	263,6	266,5	267,5
50%	274,4	298,1	275,7	276,6	276,0	279,1	279,3
60%	287,7	299,2	288,8	289,0	288,0	291,1	291,4
70%	301,9	300,3	302,9	302,7	300,4	303,3	302,5
80%	317,4	301,7	318,7	317,6	314,1	316,7	315,4
90%	337,2	305,0	338,7	337,1	331,6	335,4	334,5
95%	351,9	312,6	356,4	353,4	345,2	352,0	353,0
Végforráspont	363,7	326,6	364,7	363,2	362,0	364,3	362,5
Rézlemez korrózió, osztály	1A		1A	1A	1A	1A	1A

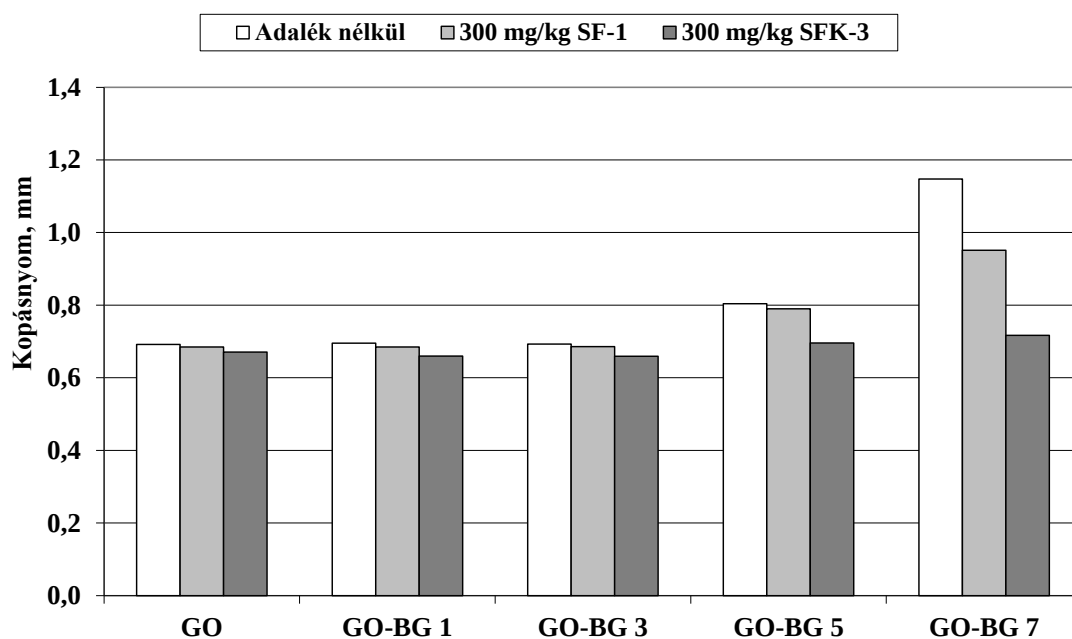


30. Ábra
A biogázolaj, a dízelgázolaj és elegyeik Engler desztillációs görbéi

A dízelgázolajok porlaszthatóságát nagymértékben meghatározza azok viszkozitása. Azt tapasztaltam, hogy a biogázolaj bekeverése csak nagyon kismértékben növelte az alapgázolaj 40 °C-on mért kinematikai viszkozitását a bekeverési koncentráció függvényében.

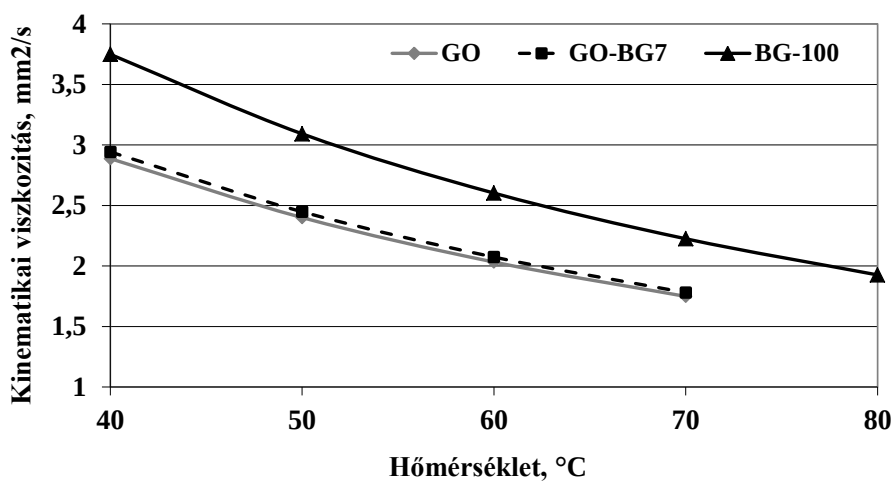
Az elegyek, és a kiválasztott két kedvező tulajdonságúnak ítélt adalék kenőképességét négygolyós gép segítségével vizsgáltam. Az adalékok koncentrációját 300 mg/kg-nak választottam (ez a detergens-diszpergens adalékok általános alkalmazási koncentrációja). A 31. ábrán látható eredmények alapján megállapítottam, hogy a biogázolaj bekeverési koncentrációjának növelésével romlott a gázolaj kenőképessége. Az új molekulaszervezetű adalékok közül a SFK-3 jelű adalék azonban jelentősen csökkentette a kopási átmérőt is, főleg 5 és 7 % biogázolaj tartalom esetén. Ez a kiegészítő hatás főleg az észter funkciós csoportnak köszönhető [62].

Mivel az egy órás teszt során a hőmérséklet nő, ezért annak igazolására, hogy nem a hőmérsékletnövekedés miatti viszkozitás-csökkenés rontja a biogázolaj-tartalmú dízelgázolaj kenőképességét, vizsgáltam az alapgázolaj és a 7 % biogázolaj-tartalmú alapgázolaj viszkozitás-hőmérséklet függését. A 32. ábrán látható, hogy a két görbe közel azonos, a minták kinematikai viszkozitása szinte ugyanolyan mértékben változott a hőmérséklet függvényében. Tehát a kenőképesség-romlás oka, hogy a biogázolaj apoláris szénhidrogének elegye.



31. Ábra

Az adalékolatlan és az adalékolt elegyek kenőképessége



32. Ábra

A dízelgázolaj és a 7 % biogázolaj-tartalmú dízelgázolaj viszkozitás-hőmérséklet függése

Az eredmények alapján megállapítottam azt is, hogy biogázolaj-tartalmú dízelgázolajban alkalmazva az új adalékoknak, főleg a molekulaalkotóként zsírsav-metil-észtert tartalmazónak, a detergens-diszpergens hatékonyság mellett jelentős kiegészítő kenőképesség-javító hatása van [62].

2.5.5. Dízelgázolajok és biodízel-tartalmú dízelgázolajok oxidációs stabilitásának javítása detergens-diszpergens adalékokkal

A kísérletekhez a „GO” jelű dízelgázolajat, „A” és „B” jelű biodízeleket, valamint az ezekből készített biodízel-tartalmú dízelgázolaj mintákat használtam fel. A dízelgázolajat, biodízeleket, valamint elegyeiket egy éven keresztül tároltam fémkannákban, levegőtől és fénytől elzártan, szobahőmérsékleten, majd azokat két, a Tanszéken kifejlesztett többfunkciós detergens-diszpergens adalékkal (SF-1, SF-2; ld.17. táblázat) és egy kereskedelmi detergens-diszpergens adalékkal (KDD) kezeltem. A kereskedelmi referencia adalék néhány főbb jellemzője a 20. táblázatban látható.

20. Táblázat
A felhasznált referencia adalék főbb tulajdonságai

Tulajdonságok	KDD
TBN, mg KOH/g	47,4
Nitrogén-tartalom, %	2,9
Számátlagos molekulatömeg (GPC)	1950
3 % (aktívanyag tartalomra vonatkoztatva) adalék SN 150 alapolajban	
VI.E. (kiterjesztett viszkozitásindex)	103
Detergens Index, % (max. 100)	100
Mosóhatás, mm (max. 125)	90
Potenciális Detergens-Diszpergens hatékonyság, % (max. 100)	84,5

2.5.5.1. DD adalékok hatása a biodízelek és a biodízel-tartalmú dízelgázolajok oxidációs stabilitására

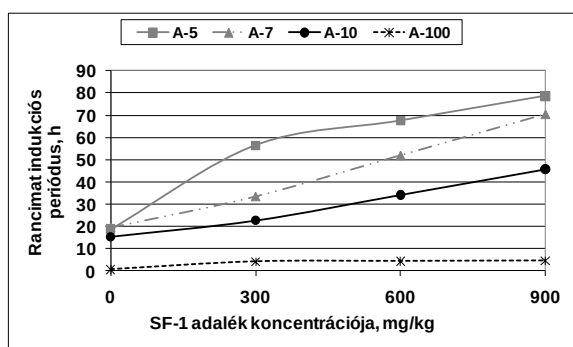
A Tanszéken kifejlesztett többfunkciós DD adalékok szerkezetükben részben zsírsav-metil-észtert is tartalmaznak. Ez a funkciós csoport nem csak a biodízelekkel való kompatibilitást növeli, hanem kiegészítő kenőképeségjavító és korróziógátló hatékonyságot kölcsönöz az adaléknak. Az oxidációs stabilitási kísérletekhez kiválasztott két, a Tanszéken kifejlesztett adalék laboratóriumi hatásvizsgálati eredményei eltérőek voltak. Korábban nem vizsgálták a DD adalékoknak az oxidációs folyamatokra gyakorolt hatását, erre vonatkozó információkat a szakirodalomban sem találtam, ezért célom volt adalékkutatási tevékenységem ezen irányba történő kibővítése is.

A biodízeleket és a biodízel-tartalmú gázolajok oxidációs stabilitása az egyéves tárolás alatt romlott, Rancimat indukciós periódusuk az EN590:2009+A1:2010 szabványban előírt

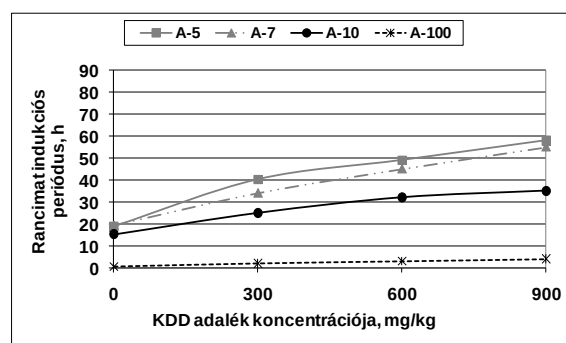
legalább 20 h érték alá csökkent. Az egyéves tárolás után a mintákhoz hozzáadtam a három DD adalékot a már említett koncentrációkban, és mértem oxidációs stabilitásukat.

Az adalékoltatlan „A”, illetve „B” jelű biodízeleket tartalmazó dízelgázolajok Rancimat indukciós periódusait a 33- 38. ábrákon foglaltam össze.

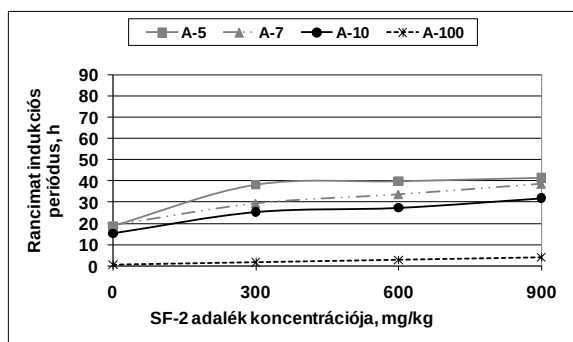
Az egyéves tárolás után bekevert DD adalékok minden esetben javították a minták oxidációs stabilitását, azonban eltérő mértékben (33-38. ábrák). A biodízel-tartalmú dízelgázolajokban a legkedvezőbbnek a Tanszéken kifejlesztett SF-1 adalék bizonyult, az adalék koncentrációjának növelésével közel lineárisan nőtt a minták oxidációs stabilitása. Az SF-2 jelű adalék ugyan növelte a minták stabilitását az alkalmazási koncentráció függvényében, azonban az SF-1 adalékhoz képest csak kisebb mértékű javulást okozott. A kereskedelmi adalék (KDD) hatása is elmaradt az SF-1 jelű adaléktól, de kismértékben jobbnak bizonyult az SF-2 adaléknál [212].



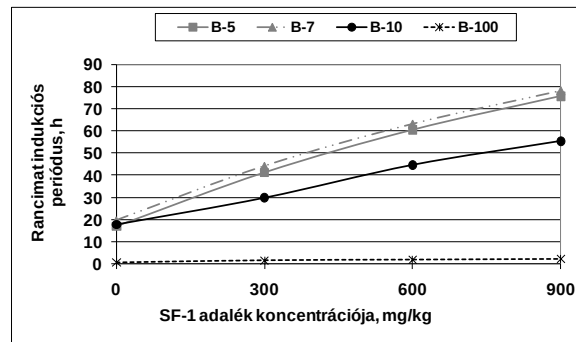
33. Ábra
Az „A” jelű biodízel és elegyeinek indukciós periódusa az SF-1 adalék hatására



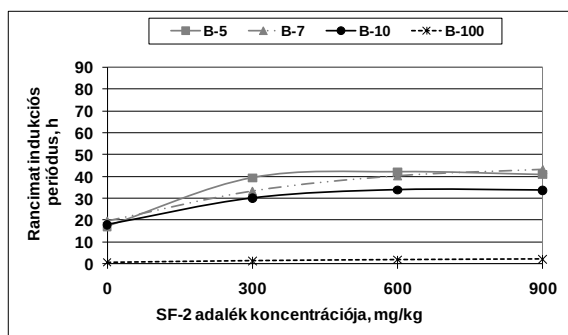
35. Ábra
Az „A” jelű biodízel és elegyeinek indukciós periódusa a KDD adalék hatására



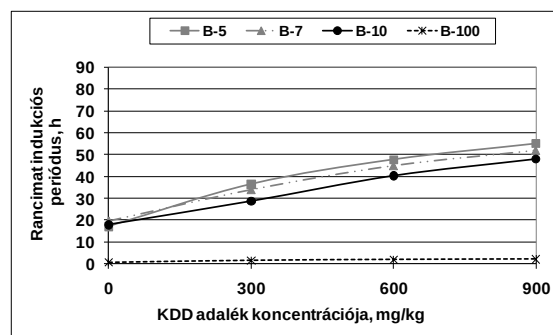
34. Ábra
Az „A” jelű biodízel és elegyeinek indukciós periódusa az SF-2 adalék hatására



36. Ábra
A „B” jelű biodízel és elegyeinek indukciós periódusa az SF-1 adalék hatására



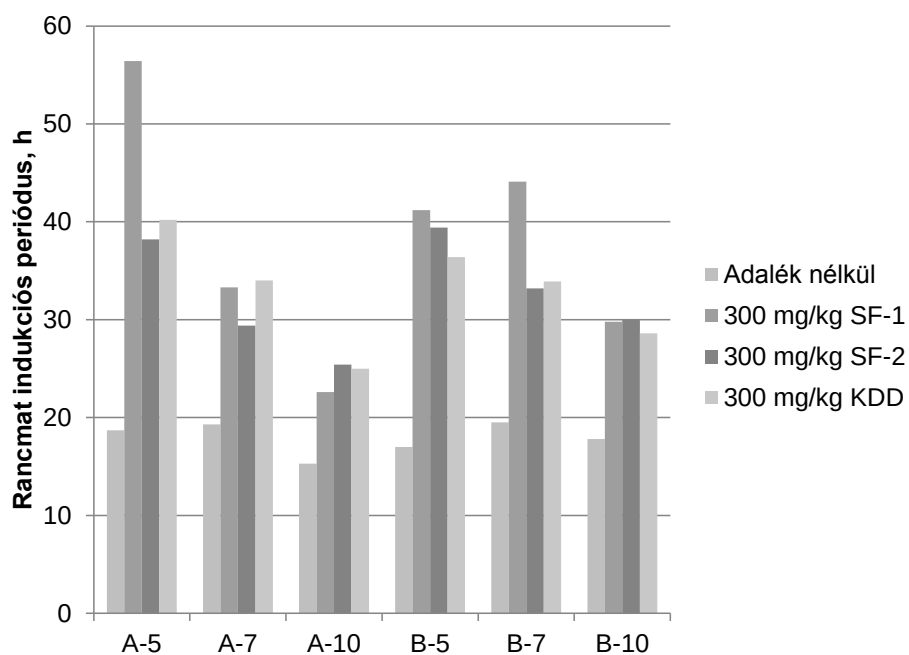
37. Ábra
A „B” jelű biodízel és elegyeinek
indukciós periódusa az SF-2 adalék
hatására



38. Ábra
A „B” jelű biodízel és elegyeinek
indukciós periódusa a KDD adalék
hatására

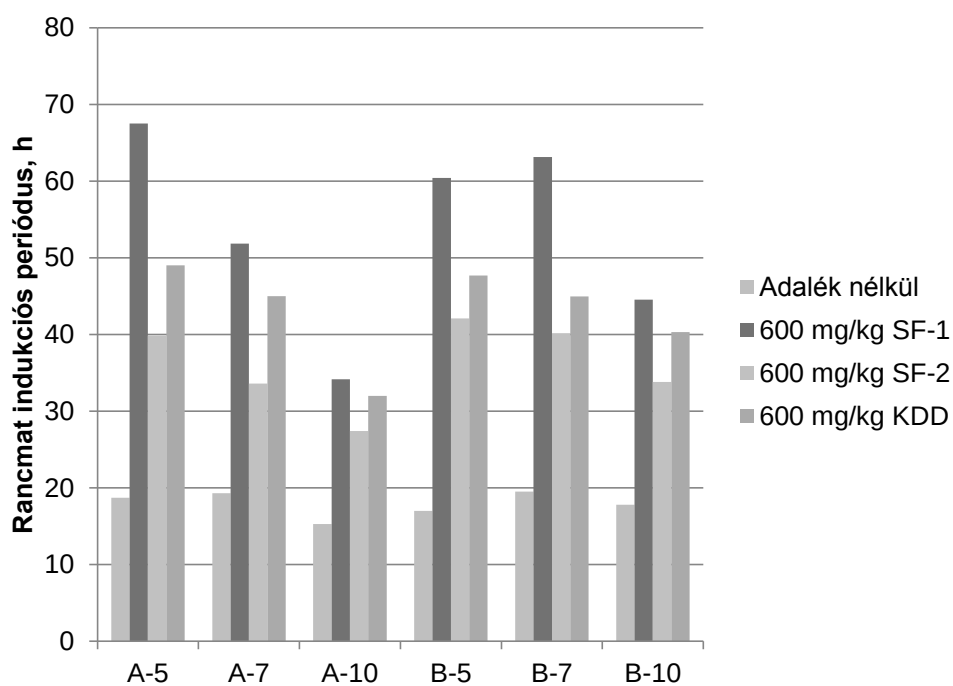
A 100 % biodízelek esetén az EN14214:2008 szabványban előírt 6 h oxidációs stabilitást egyik adalék alkalmazásával sem értem el. Összességében megállapítottam, hogy 100 % biodízelek esetén a kiválasztott DD adalékok utólagos bekeverése nem növeli jelentős mértékben a minták Rancimat indukciós periódusát.

A Tanszéken kifejlesztett, és a kísérletek során alkalmazott, molekulaszervezetében zsírsav-metil-észtert tartalmazó többfunkciós detergens-diszpergens adalékok különböző oxidációgátló hatékonysága az adalékok eltérő szerkezetével magyarázhatók. Habár a laboratóriumi előszelektáló potenciális detergens-diszpergens hatékonyság szempontjából mindkét adalék közel hasonló teljesítményűnek bizonyult (20. táblázat), azonban az oxidációgátlás szempontjából (33-38. ábrák) lényeges különbségek adódtak. Ez a nagyon kis mértékben, de mégis eltérő molekulaszervezettel magyarázható. A különböző adalékkoncentrációk esetén kapott eredményeket összehasonlítva (39-41. ábra), minden esetben az SF-1 jelű adalék bizonyult a legkedvezőbbnek [212].



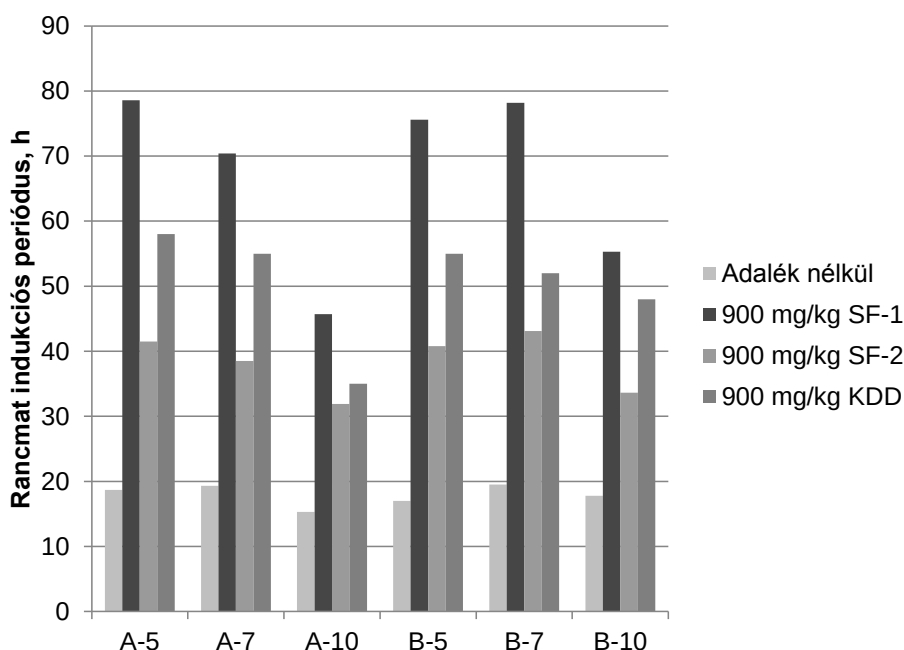
39. Ábra

Az 5; 7 és 10% biodízel-tartalmú dízelgázolajok indukciós periódusa 300 mg/kg adalék hatására



40. Ábra

Az 5; 7 és 10% biodízel-tartalmú dízelgázolajok indukciós periódusa 600 mg/kg adalék hatására



41. Ábra

Az 5; 7 és 10% biodízel-tartalmú dízelgázolajok indukciós periódusa 900 mg/kg adalék hatására

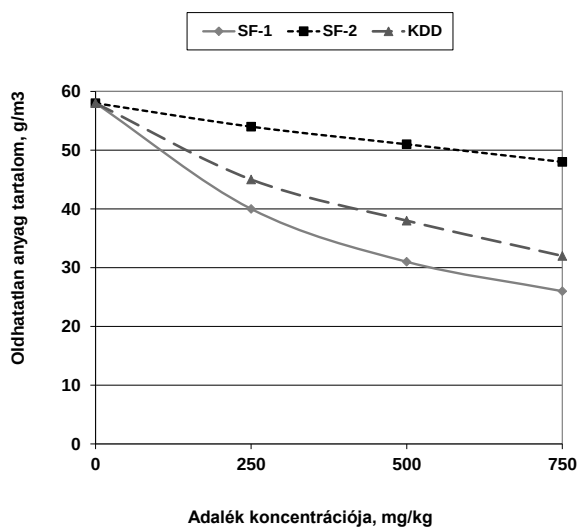
A savak erősségét, azaz a savak disszociációja során keletkező anionok stabilitását az határozza meg, hogy mennyire képes delokalizálni a negatív töltést. Minél kevésbé delokalizált a negatív töltés, annál stabilabb az anion, és annál gyengébb a sav. Az alkil csoportnak elektrontaszító hatása van, ezáltal a negatív töltés a $-\text{COO}-$ csoportnál koncentrálódik, ami így proton leadására kevésbé képes. Az előbbiekől következően egyenes szénláncú karbonsavak esetén a szénatomszám növekedésével a savasság csökken. A vizsgált adalékok bázisszáma és oxidációs stabilitást növelő hatása közel egyenesen arányosnak bizonyult, tehát a nagyobb bázisszámú adalék jobb oxidációs stabilitás növelő hatású a vizsgált adalékok esetén. Az adalékok protonleadási sebessége feltehetőleg megfelelhet a peroxid szabad gyökök, illetve karbonsavak képződési sebességének, ezáltal képesek a biodízel-tartalmú dízelgázolajok oxidációs stabilitását növelni.

Összességében megállapítottam, hogy mindhárom kiválasztott DD adalék a szabványban előírt 20 h érték fölé emelte a biodízel-tartalmú gázolaj minták oxidációs stabilitását. A görbék lefutása jól tükrözi, hogy a nagyobb potenciális detergens-diszpergens hatású adalékok az oxidációs stabilitás értékét nagyobb mértékben növelték. Az adalékok nagyobb bázisszáma fokozza az adalék savsemlegesítő hatékonyságát, és részben ezáltal is növeli az elegyek indukciós periódusát [212].

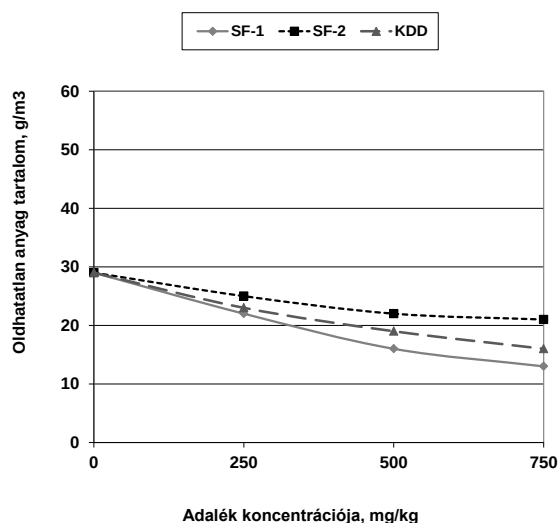
Az eredményekből arra következtettem, hogy az általam kiválasztott DD adalékok utólagos alkalmazásával növelhető (javítható) az egy évig tárolt biodízel-tartalmú gázolajminták oxidációs stabilitása. Ezzel az utóadalékolással a biodízel-tartalmú dízelgázolajok Rancimat indukciós periódusa 20 h fölé növelhető már 300 mg/kg adalék alkalmazásával, tehát kielégíthető az EN 590:2009 szabvány oxidációs stabilitásra vonatkozó előírása [212].

2.5.5.2. DD adalékok hatása a dízelgázolajok oxidációs stabilitására

A kifejlesztett többfunkciós, főleg detergens-diszpergens adalékoknak a dízelgázolajok oxidációs stabilitására gyakorolt hatását az EN ISO 12205 szabványban meghatározott módon mértem. A 42. és 43. ábrákon látható, hogy – akárcsak a biodízel-tartalmú dízelgázolajok esetén – a tárolt dízelgázolajokban is az SF-1 jelű adalék bizonyult a leghatékonyabbnak az oxidációgátló hatás szempontjából. A vonatkozó EN 590:2009+A1:2010 szabványban előírt legfeljebb 25 g/m³ előírást méréseim során a GO jelű dízelgázolaj esetén mindegyik adalék teljesítette már 250 mg/kg koncentrációban, míg a WGO dízelgázolaj esetén ezt az értéket csak az SF-1 adalék 750 mg/kg koncentrációban történő alkalmazásával értem el. Az adalék hatásmechanizmusa alapján feltételezem, hogy az adalék a gyorsított oxidációs vizsgálatok során keletkező savas komponenseket semlegesíti (semlegesítő hatás), a képződő bomlástermékeket oldatban tartja (diszpergáló hatás), ezáltal lassítja a minőségromlási folyamatokat [212].



42. Ábra
A WGO dízelgázolaj oldhatatlan anyag tartalmának változása



43. Ábra
A GO dízelgázolaj oldhatatlan anyag tartalmának változása

a DD adalékok hatására**a DD adalékok hatására***2.5.5.3. Részösszefoglalás*

Az általam vizsgált detergens-diszpergens adalékokat szerkezetük alkalmassá teszi dízelgázolajok, valamint 5, 7 és 10% biodízel-tartalmú dízelgázolajok oxidációs stabilitásának növelésére. Ezen vizsgált minták esetén a tárolás során bekövetkező oxidációs stabilitás csökkenés utóadalékolással kompenzálható. Ennek oka az, hogy ezen adalékok poláris funkciós csoportjuk révén proton leadására képesek, megakadályozzák a szabad gyökök képződését, a keletkező karbonsavakat pedig semlegesítik.

Kísérleti eredményeim alapján megállapítottam, hogy megfelelő detergens-diszpergens adalékok alkalmazásával lehetséges a dízelgázolajok és a biodízel-tartalmú dízelgázolajok oxidációs stabilitásának növelése. Erre a célra kiválóan alkalmasnak találtam a Tanszéken kifejlesztett, molekulaszerkezetében zsírsav-metil-észter molekulaalkotót is tartalmazó szukcinimid-típusú DD adalékokat. Ezek detergens-diszpergens tulajdonságuk mellett korróziógátló és oxidációgátló hatásaikkal hozzájárulnak a motor élettartamának növeléséhez, csökkentik a hajtóanyag fogyasztást és a károsanyag kibocsátást. Ezáltal a dízelgázolaj adalékcsomagok formulázásánál lehetőség van olyan detergens-diszpergens adalékot választani, amely az oxidációs stabilitást is növeli, így az adalékfelhasználás csökkenthető, amellyel jelentős költség megtakarítás érhető el [212].

2.5.6. Adalékok előállítása félüzemben

Egy külső ipari vállalat üzemkísérleti csarnokában irányításommal kísérletet végeztünk szerkezetében zsírsav-metil-észter-tartalmú közbenső termékek előállítására. A félüzemi kísérleti gyártások sikeresek voltak, a közbenső termékek minősége megfelelőnek bizonyult, néhány fontos jellemzőjüket a 21. táblázatban foglaltam össze.

Az Európai Unió 2009/28/EC direktívája elősegíti a hulladékból előállított bio-motorhajtóanyagok alkalmazását, mivel kétszeres elszámolást tesz lehetővé a nem hulladékból készült bio-motorhajtóanyagokhoz képest. A biodízelnak – alapanyagától függetlenül – ki kell elégítenie a vonatkozó EN 14214 szabvány előírásait. Napjainkban hazánkban is adott a lehetőség a használt sütőolaj biodízel alapanyagként való felhasználására, a hulladékokból előállított bio-motorhajtóanyagok szerepe pedig várhatóan növekedni fog. A félüzemi gyártások ezért nem csak tiszta (100 %) növényolajból előállított biodízeleket, hanem 30 % használt sütőolajból előállított biodízeleket is alkalmaztam.

21. Táblázat

A félüzemi kísérleti gyártások során előállított közbenső termékek főbb jellemzői

	FPF-1	FPF-2	FPF-3	FPF-4	FPF-5	FPF-6
Reakcióparaméterek						
Alapanyag összetétel						
PIB:ZSME:MSA molarány	1,0:1,1:1,2	1,0:1,1:1,4	1,0:1,3:1,2	1,0:1,1:1,4	1,0:0,9:1,3	1,0:1,1:1,3
ZSME használt sütóolaj tartalma, %	0	0	0	30	30	30
Reakció-hőmérséklet, °C	140±2	140±2	140±2	140±2	140±2	140±2
Közbenső termék tulajdonságai						
Külső megjelenési forma	opálos	opálos	fényes	enyhén opálos	fényes	enyhén opálos
Aktívanyag tartalom, %	68,9	63,0	55,8	59,7	59,1	-
VK100 °C, mm ² /s	89,79	163,35	94,01	131,8	154,6	112,7
Savszám, mg KOH/g	72	83,7	70,8	72,3	66,5	58,2
MSA-tartalom, mg/g	3,9	1,9	0,9	2,5	2,0	2,5
Zavarosság						
1:1 n-heptánban, %	13	7	1	100 felett	19	100 felett
1:9 n-heptánban, %	10	3	1	40	12	61
GPC adatok						
Mn	1100	1700	1530	1660	1750	-
Mw	2200	3500	2500	2590	2860	-
α	2,0	2,1	1,66	1,56	1,63	-
M csúcsmax.	1692	1763	1700	1804	1900	-
Molekulatömeg tartomány	10000-200	19800-500	10800-500	10450-600	12430-600	-

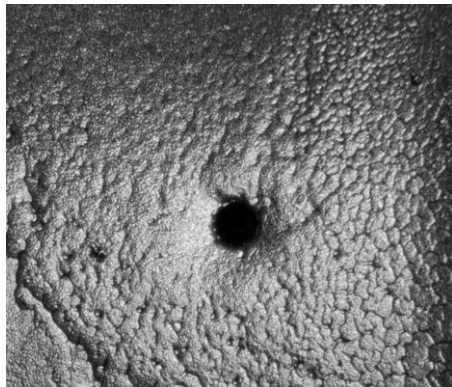
Megállapítottam, hogy a közbenső termék, valamint az azokból előállított adalékok minőségét a zsírsav-metil-észter alapanyag használt sütóolaj tartalma kismértékben kedvezőtlenül befolyásolta: a közbenső termékek zavarossága megnőtt, savszámuk enyhén csökkent, a belőlük előállított adalékok pontenciális detergens-diszpergens hatékonysága kis mértékben csökkent. Használt sütóolajat nem tartalmazó zsírsav-metil-észter felhasználása esetén az 1,0:1,1:1,4 PIB:ZSME:MSA molarányt találtam a kedvezőnek, míg használt sütóolaj tartalmú zsírsav-metil-észter esetén az 1,0:0,9:1,3 PIB:ZSME:MSA molarányt. Összességében megállapítottam, hogy a közbenső termék félüzemi gyártásának programja sikeres volt.

2.5.7. Motorkísérletek

A korábbi motorkísérletek eredményei, amelyeket Peugeot XUD-9 motorral végeztek, azt mutatták, hogy a szerkezetében ZSME komponenst tartalmazó adalék mind dízelgázolajban, mind 5 % biodízel-tartalmú dízelgázolajban a referencia adalékhoz képest jobb lerakódásgátló hatású [2, 3, 5, 62, 217]. A korszerű Diesel-motorok nagy része közös nyomócsöves, úgynevezett Common Rail rendszerű, turbófeltöltéses motor, ezért munkatársaimmal a már elvégzett XUD-9 motorkísérleteken kívül szükségesnek tartottuk megvizsgálni az új szerkezetű adalékot egy korszerűbb Diesel-motorban is. A vizsgálatokhoz

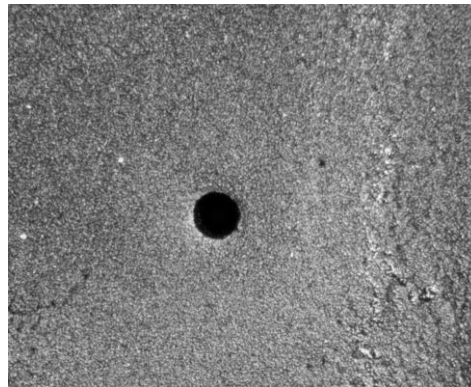
két dízelgázolaj mintát használtunk, egy referencia adalékot tartalmazó dízelgázolajat, valamint egy, a kifejlesztett adalékot 300 mg/kg koncentrációban tartalmazó dízelgázolajat. A mintákat egy 2.0 l lökettérfogatú, közvetlen befecskendezéses, Common-Rail befecskendező rendszerrel szerelt turbótöltős Diesel-motoron vizsgálták a Széchenyi István Egyetem, Audi Hungária Belső Égésű Motorok Tanszékén. Ennek során mérték az emissziót, a hengertéri nyomásokat, valamint felvették a terhelési jelleggörbéket.

A két vizsgált minta esetén a fűvókák eltömődésben nem volt különbség, nem változtak a furatátmérők (44. és 45. ábrák), tehát eltömődés nem volt tapasztalható. Ezért részben felelős lehet a nagy befecskendezési nyomás, ami tisztítja a fűvókákat. A referencia minta esetén a befecskendező elemeken nagyobb, darabos lerakódás volt észlelhető, míg a Tanszéken előállított adalékot tartalmazó minta esetén a lerakódás vékony-pikkelyes volt (44. és 45. ábrák). A nagyobb, darabos lerakódások nagyobb valószínűséggel válhatnak le a befecskendezőről és kerülhetnek be az égéstérbe. A fűvóka átmérők a mérés előtt és a mérés után mindkét minta esetében a mérés hibahatárán belül változtak. A két vizsgált minta esetén a többi jellemzőben nem volt tapasztalható szignifikáns különbség, ezért az eredmények ezen részét nem mutatom be.



44. Ábra

Az adalékotlan referencia dízelgázolaj vizsgálata során a befecskendező elemeken keletkezett lerakódások



45. Ábra

A Tanszéken kifejlesztett adalékot tartalmazó dízelgázolaj vizsgálata során a befecskendező elemeken keletkezett lerakódások

3. ÖSSZEFOGLALÁS

Az Európai Unió 2003/30/EC számú direktívája szerint 2010-ben átlagban 5,75% biokomponens alkalmazása volt ajánlott a motorhajtóanyagokban, napjainkban pedig a 2009/28/EC és 2009/30/EC szerint 2020-ra 10% azok energiatartalmára vonatkoztatva. A második évezred elején a dízelgázolajokban alkalmazott biokomponens szinte kizárólag növényolajok katalitikus átészterezésével előállított zsírsav-metil-észterek, azaz biodízelek. Ezek beverését 7 v/v% koncentrációig engedi meg az EN 590:2009+A1:2010 sz. szabvány. A szakirodalom szerint a biodízelek alkalmazása azonban számtalan problémát okozhat, pl. magasabb CFPP érték, nagyobb viszkozitás, hidrolízis érzékenység (korrózió), tárolási problémák, kisebb energiatartalom. A biodízelek és az azokat tartalmazó dízelgázolajok tárolási stabilitásáról a szakirodalom nem, vagy csak alig közöl információt. Mivel ez az információ a motorhajtóanyagok megfelelő minőségének biztosítása, valamint a stratégiai tárolás miatt rendkívül fontos, ezért kísérleti munkám során vizsgáltam biodízelek, valamint 5, 7 és 10 % biodízel-tartalmú dízelgázolajok hosszútávú tárolási stabilitását. A biodízel-tartalmú dízelgázolajok tulajdonságainak vizsgálata során célom volt meghatározni, hogy melyek azok a kulcsfontosságú jellemzők, amelyeket az elegyek tárolása során elengedhetetlen folyamatosan nyomon követni.

A minták sűrűségének és kinematikai viszkozitásának mérése során a vizsgálati idő alatt lényeges változást nem tapasztaltam; minden minta tulajdonsága megfelelt a szabványok előírásainak. A minták savszáma enyhén növekvő tendenciát mutatott, ezen belül a biodízeleké jelentősebben nőtt, a dízelgázolajok és a biodízel-tartalmú dízelgázolajoké csak kismértékben volt növekvő tendenciájú. A dízelgázolajok jódszáma a vizsgált időtartam alatt közel a mérés hibahatárán belül változott, míg a biodízelek esetén jelentős csökkenést tapasztaltam. A biodízel-tartalmú dízelgázolajok jódszámát a biodízel-tartalom és a biodízel jódszáma - illetve annak változása – befolyásolják. A minták víztartalma tendenciájában növekvő volt, azonban a vizsgált időszak alatt sem a dízelgázolajok, sem a biodízel-tartalmú dízelgázolajok nem haladták meg a szabványban előírt maximumot, míg a biodízelek igen. A biodízelek kezdeti víztartalma nagymértékben eltérő volt, az elegyek víztartalma közel arányosnak bizonyult azok biodízel tartalmával, amely várható volt a biodízel vízmegkötő (higroszkópos) tulajdonsága miatt.

A biodízelek és a biodízel-tartalmú dízelgázolajok oxidációs stabilitását Rancimat, a dízelgázolajokét SETA TOST készülékkel mértem. Az eredmények alapján megállapítottam, hogy a két vizsgált dízelgázolaj lényegesen eltérő stabilitású volt: az átmeneti időszakban

használt dízelgázolaj üledéktartalma a szabványban előírt 25 g/m^3 értéket közel egy év tárolás után érte el, míg a téli minőségű dízelgázolaj már a minta beérkezésétől számított 2 hét múlva. A 100 % repceolajból készült biodízelek és a belőlük készített biodízel-tartalmú dízelgázolaj minták Rancimat indukciós periódusa erőteljesen csökkenő tendenciájú volt. A biodízelek eltérően viselkedtek, az elegyek esetén a minták indukciós periódusa arányos volt biodízel-tartalmukkal. Az alapanyagukban 20 % használt sütőolajat is tartalmazó biodízelek oxidációs stabilitása még a vizsgálat 40. hetében is teljesítette a szabvány által előírt minimum 6 órás értéket. Ezen biodízelekből és a vizsgált téli minőségű dízelgázolajból készített elegyek oxidációs stabilitása azonban már a tárolás kezdetén sem elégítette ki a szabvány által előírt minimum 20 órás értéket. Ezt valószínűleg a komponensek összekeverésekor fellépő antagonisztikus hatások okozták. Az eredmények alapján megállapítottam, hogy nem elég, hogy a keverőkomponensek külön-külön teljesítik a szabvány előírásait, hanem minden esetben vizsgálni kell a belőlük készített elegyek tulajdonságait is forgalomba helyezés előtt.

A tárolási stabilitási vizsgálatok folytatásával gyűjtött eredmények, a jódszám és RIP közötti összefüggések alapján valószínűleg előre lehet jelezni az 5 és 7 % biodízel-tartalmú minták tárolhatóságát. 10% biodízel-tartalom esetén az előrejelzés bizonytalan, ilyen koncentráció esetén jobban érvényesül a biodízel komponens oxidációs stabilitása.

Biodízelek oxidációjának folyamatát infravörös spektroszkópia segítségével is nyomon követtem. A Rancimat készülékkel történő mesterséges öregítés előtt és után felvettem az „A” jelű, repceolajból készült biodízel infravörös spektrumait. Az eredmények alapján megállapítottam, hogy a biodízelek oxidációja során végbemegy a kettőskötések cisz-transz izomerizációja, a zsírsav-metil-észterekből peroxidok, majd ezek bomlása során hidroxil-csoportot tartalmazó vegyületek képződnek. A szakirodalomban fellelhető információk alátámasztják az általam tapasztaltakat.

A biodízelek, valamint a biodízel-tartalmú dízelgázolajok megfelelő alkalmazástechnikai jellemzőinek biztosításához elengedhetetlenek a korszerű adalékok alkalmazása, amelyek közül kiemelten fontosak a detergens-diszpergens - azaz tisztító és tisztántartó – adalékok. Kísérleti munkám második felében a Tanszéken kifejlesztett, szerkezetében zsírsav-metil-észtert tartalmazó módosított szukcinimid adalékokat sztirol komonomer beépítésével továbbfejlesztettem, majd a laboratóriumi előállítási vizsgálatok után sikeres félüzemi gyártási kísérleteket irányítottam egy külső partner üzemében. Az adalékok hatékonyságát motorkísérletekkel is igazoltam.

A közbenső termékek és végtermékek (adalékok) szerkezetének meghatározását gélpermeációs kromatográfia (GPC), infravörös (IR) spektroszkópia és mágneses rezonancia (NMR) segítségével végeztem. Az IR és GPC vizsgálatok korábbi eredményeit, mely szerint a zsírsav-metil-észter, mint molekulaalkotó van jelen a közbenső termék és az adalék szerkezetében, az ^1H és a ^{13}C NMR vizsgálatok megerősítették. A szerkezetvizsgálatok alapján (nagy valószínűséggel) megállapítottam, hogy a kifejlesztett adalékelegyek bizonyos részarányban tartalmaznak olyan molekulákat is, amelyekben két PIB lánc vagy egy PIB és egy ZSME lánc kapcsolódik egy maleinsavanhidridhez, ezért ezek nagyobb méretű szennyeződések is diszperzióban tudnak tartani, mint a csak egy PIB láncot tartalmazó vegyületek. Ezen kívül a poliizobutilén-di-borostyánkőszavanhidrid szerkezetű vegyületeket is megtalálhatóak az adalékelegyekben, amennyiben két maleinsavanhidrid kapcsolódik egy PIB lánchoz. Ezen molekula nitrogén-tartalma nagyobb, ami nagyobb összes bázisszámot eredményez, és így nagyobb savsemlegesítő hatást is. Az adalékelegyek továbbá tartalmazhatnak olyan bisz-szerkezetű szukcinimidet, amelyben az egyik molekulafélen van ZSME, a másikon pedig nincs, miközben egy-egy PIB-lánc mindkét molekularészhez kapcsolódik.

Vizsgáltam a detergens-diszpergens adalékoknak a dízelgázolajok, valamint 5, 7 és 10 % biodízel-tartalmú dízelgázolajok oxidációs stabilitásának növelésére gyakorolt hatását. Az adalékok biodízel-tartalmú dízelgázolajokban kifejtett hatását a Rancimat készülékkel, dízelgázolajban kifejtett hatékonyságát pedig a SETA TOST készülékkel vizsgáltam. Azt tapasztaltam, hogy a Tanszéken kifejlesztett, molekulaszerkezetében zsírsav-metil-észter molekulaalkotót is tartalmazó szukcinimid-típusú detergens-diszpergens adalékok alkalmazásával a tárolás során bekövetkező oxidációs stabilitás csökkenés utóadalékolással kompenzálható. A mérési módszert alkalmasnak találtam az adalékok tisztító és tisztántartó hatásának részleges minősítésére is. A szakirodalomban nem találtam az előbb említett készülékeknek az adalékok tisztító és tisztántartó hatékonyságának vizsgálatáról, valamint a detergens-diszpergens adalékok oxidációs stabilitást növelő hatásáról szóló közleményt.

A biodízelek alkalmazásának előzőekben említett számos hátránya miatt egy félüzemi kísérleti gyártási fázisban lévő, az 1.2 fejezetben ismertett Diesel-motorok biomotorhajtóanyagainak korszerű osztályozási rendszere c. táblázat szerinti besorolásban értelmezett második generációs biomotorhajtóanyag, a biogázolaj (zsírsavakból katalitikus úton előállított izo- és normál-paraffinok elegye) dízelgázolajba történő bekeverését, valamint az általam előállított különböző detergens-diszpergens adalékok hatékonyságát is

tanulmányoztam. Az eredmények alapján megállapítottam, hogy a biogázolaj dízelgázolajba bekeverve (10 % alkalmazási koncentrációig) csak a kenőképességet csökkenti jelentősebb mértékben. Ez a hatás kompenzálható a Tanszéken kifejlesztett detergens-diszpergens adalékok alkalmazásával, melyek a detergens-diszpergens hatékonyság mellett jelentős kiegészítő kenőképesség-javító hatással rendelkeznek.

Egy külső ipari vállalat üzemkísérleti csarnokában irányításommal kísérletet végeztünk szerkezetében zsírsav-metil-észter-tartalmú közbenső termékek előállítására. A félüzemi kísérleti gyártások sikeresek voltak, a közbenső termékek minősége megfelelőnek bizonyult. Ha a közbenső terméket használt sütóolaj tartalmú (30 %) alapanyagból előállított zsírsav-metil-észterből szintetizáltu, akkor az azokból előállított adalékok minősége kismértékben kedvezőtlenebb volt.

A sztirol komonomernek és a zsírsav-metil-észter komponensnek a PIBBA szerkezetébe történő beépítésére új előállítási módot dolgoztam ki: a sztirol komonomert beépítettem a közbenső termék szerkezetébe, majd ezt reagáltattam egy zsírsav-metil-észter komponens tartalmazó szukcinimiddel. Ennek következtében a sztirol komonomer tartalmú közbenső termék anhidrid része reagál a szukcinimid szabad amin csoportjával, és bisz-szerkezetű, ún. „létra” alakú molekulák jönnek létre. A sztirol komonomer-tartalmú adalék közbenső termékének előállítása esetén megállapítottam, hogy előnyös a szerkezetében zsírsav-metil-észter-tartalmú közbenső termék szintéziséhez hasonló reakciókörülmények között végzett reagáltatás poliizobutilén, sztirol, maleinsavanhidrid, gyökös iniciátor, valamint aromás oldószer jelenlétében, azonban módosított műveleti paraméterek mellett: alacsonyabb hőmérséklet, nagyobb oldószertartalom alkalmazása, valamint a reagensek 6 részletben történő beadagolása. Megállapítottam, hogy lehetséges olyan szukcinimid típusú, zsírsav-metil-észter és sztirol komonomer tartalmú adalék előállítása, amelynek jelentős kiegészítő viszkozitásindex-növelő hatása is van a megfelelő detergens-diszpergens hatékonyság mellett.

DOKTORI (PhD) ÉRTEKEZÉS TÉZISEI

**TRIGLICERID ALAPÚ MOTORHAJTÓANYAGOK
MINŐSÉGÉNEK JAVÍTÁSA**

Készítette: BECK ÁDÁM
okl. vegyészmérnök

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

Témavezető:
Prof. Dr. habil. Hancsók Jenő
okl. vegyészmérnök, Eur. Ing., D.Sc.
egyetemi tanár

Pannon Egyetem
Mérnöki Kar
Vegyészmérnöki és Folyamatmérnöki Intézet
MOL Ásványolaj- és Széntechnológiai Intézeti Tanszék

Veszprém
2013

BEVEZETÉS ÉS CÉLKITŰZÉSEK

A megújuló, illetve megújítható forrásból származó motorhajtóanyagok jelentősége világszerte fokozódik. A biokomponens tartalmú dízelgázolajok alkalmazását számos EU-s direktíva támogatja: 2003/30/EC (Biofuels), 2009/28/EC (Renewable Energy Directive) és 2009/30/EC (Fuel Quality Directive). A második évezred elején a dízelgázolajokban alkalmazott biokomponens szinte kizárólag növényolajok katalitikus átészterezésével előállított zsírsav-metil-észterek, azaz biodízelek. Ezek beverését 7 v/v% koncentrációig engedi meg az EN 590:2009+A1:2010 számú szabvány. A biodízelek alkalmazása azonban számtalan problémákat okozhat, pl. magasabb hidegszűrhetőségi határhőmérséklet, nagyobb viszkozitás, hidrolízis érzékenység (korrózió), tárolási problémák, kisebb energiatartalom. A biodízelek és az azokat tartalmazó dízelgázolajok tárolási stabilitásáról a szakirodalom nem, vagy csak alig közöl információt. Mivel ez az információ a motorhajtóanyagok megfelelő minőségének biztosítása, valamint a stratégiai tárolás miatt rendkívül fontos, ezért kísérleti munkám egyik részében biodízelek, valamint 5, 7 és 10 % biodízel-tartalmú dízelgázolajok hosszútávú tárolási stabilitásának vizsgálatát tűztem ki célul.

A biodízelek, valamint a biodízel-tartalmú dízelgázolajok megfelelő alkalmazástechnikai jellemzőinek biztosításához elengedhetetlen a korszerű adalékok alkalmazása. Ezek közül kiemelten fontosak a detergens-diszpergens - azaz tisztító és tisztántartó – hatású adalékok. Ezért további célom volt a Tanszéken kifejlesztett, szerkezetében zsírsav-metil-észtert tartalmazó módosított szukcinimid adalékok továbbfejlesztése. A sikeres laboratóriumi előállítási kísérletek után félüzemi méretekben a szintézis reprodukálhatóságának vizsgálata egy külső ipari vállalat üzemkísérleti csarnokában. Az adalékok hatékonyságát motorkísérletekkel is igazolni kívántam.

További célként tűztem ki a detergens-diszpergens adalékoknak a biodízel-tartalmú dízelgázolajok mesterséges öregítésére gyakorolt hatásának vizsgálatát is.

Kutató-fejlesztő tevékenységem rész célkitűzése volt egy második generációs biomotorhajtóanyag, a biogázolaj (természetes trigliceridekből, zsírsavakból stb. katalitikus úton előállított izo- és normál-paraffinok elegye) dízelgázolajba történő bekeverhetőségének vizsgálata, továbbá az általam szintetizált különböző detergens-diszpergens adalékok hatékonyságának tanulmányozása is. (A biogázolaj a biodízelek alkalmazásának előzőekben említett számos hátrányát kiküszöböli.)

KÍSÉRLETI TEVÉKENYSÉG

A dízelgázolajok, biodízelek, valamint az ezekből készített biodízel-tartalmú dízelgázolaj elegyek tulajdonságait az MSZ EN 590:2009+A1:2010 és az MSZ EN 14214:2009 szabványokban ismertett módszerek szerint vizsgáltam, az azokban előírt precizitási adatok betartásával. A hosszútávú tárolási vizsgálatokra előkészített mintákat a szabadban, fémkannákban helyeztem el. A minták csak a külső hőmérséklet változásának és mintavételkor a levegővel történő érintkezésnek voltak kitéve, nedvesség és fény kívülről nem érte őket. A minták tulajdonságait kéthetente mértem.

Biodízelek oxidációjának folyamatát infravörös spektroszkópai vizsgálat segítségével is nyomon követtem. A Rancimat készülékkel történő mesterséges öregítés előtt és után felvettem egy repceolajból készült biodízel infravörös spektrumát, hogy meghatározzam a termikus- és oxidatív öregítés hatására végbemenő reakciókat.

Kísérleti munkám második felében a Tanszéken kifejlesztett, szerkezetében zsírsav-metil-észtert tartalmazó módosított szukcinimid adalékokat sztirol komonomer beépítésével továbbfejlesztettem. A laboratóriumi előállítási vizsgálatok után sikeres félüzemi gyártási kísérleteket is irányítottam egy külső partner üzemében. Az adalékok hatékonyságát motorkísérletekkel is igazoltam. A közbenső termékek és végtermékek (adalékok) szerkezetének meghatározását géelpermeációs kromatográfia (GPC), infravörös (IR) spektroszkópia és mágneses rezonancia (NMR) vizsgálatok segítségével végeztem.

Vizsgáltam a detergens-diszpergens adalékoknak a dízelgázolajok, valamint 5, 7 és 10 % biodízel-tartalmú dízelgázolajok oxidációs stabilitásának időtartamára gyakorolt hatását. Az adalékok biodízel-tartalmú dízelgázolajokban kifejtett hatását a Rancimat készülékkel, dízelgázolajban kifejtett hatékonyságát pedig a SETA TOST készülékkel mértem. A szakirodalomban nem találtam információkat sem az előbb említett készülékeknek az adalékok tisztító és tisztántartó hatékonyságának vizsgálatáról (értékeléséről), valamint a detergens-diszpergens adalékok oxidációs stabilitást növelő hatásáról szóló közleményt sem.

ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

1. A dízelgázolajok, biodízelek, valamint 5, 7 és 10 % biodízel-tartalmú dízelgázolajok hosszútávú tárolási stabilitás vizsgálata során meghatároztam, hogy melyek azok a kulcsfontosságú jellemzők, amelyeket elengedhetetlen folyamatosan nyomon követni [1, 9, 10, 14]: sűrűség, kinematikai viszkozitás, savszám, jódszám, víztartalom, oxidációs stabilitás.
 - 1.1. Megállapítottam, hogy a hosszú távú tárolás során a biodízelekben a telítetlen kötést tartalmazó molekulák elsődleges oxidációs termékei - az allil-hidroperoxidok – karbonsavakká alakulnak. A képződő peroxidokból és a zsírsav láncok allil vagy bisz-allil pozíciójú szénatomjaival reakcióba léphetnek: dimereket és oligomereket képezhetnek, ezáltal csökken a minták reaktív kettőskötéseinek száma. A zsírsav-metil-észterek hidrolízis következtében alkohollá és karbonsavvá bomlanak.
 - 1.2. Megállapítottam, hogy az esetlegesen fellépő antagonsztikus hatások miatt nem elég, hogy a keverőkomponensek külön-külön teljesítik a szabvány előírásait, hanem minden esetben vizsgálni kell a belőlük készített elegyek tulajdonságait is forgalomba helyezés előtt.
 - 1.3. A jódszám és Rancimat indukciós periódus között általam felállított összefüggések alapján nagy bizonyossággal előre lehet jelezni az 5 és 7 % biodízel-tartalmú minták tárolhatóságát. 10 % biodízel tartalom esetén az előrejelzés bizonytalan, ilyen koncentráció esetén jobban érvényesül a biodízel komponens oxidációs stabilitása.
2. A Rancimat készülékkel történő mesterséges öregítés előtt és után a repceolajból készült biodízel infravörös spektrumai alapján a következőket állapítottam meg [4]:
 - 2.1. Változást állapítottam meg a 725 cm^{-1} és 967 cm^{-1} hullámszám tartományokban, amelyeket a cisz-transz izomerek arányának megváltozása okoz.
 - 2.2. A mesterséges öregítés után egy széles csúcs jelent meg a $3600\text{--}3250\text{ cm}^{-1}$ tartományban, amelyet a karbonil- és hidroxil csoportot tartalmazó vegyületek mennyiségének növekedése okoz.
3. A szerkezetében zsírsav-metil-észtert tartalmazó adalékokat továbbfejlesztettem. A különböző vizsgált aminok közül a piperazin alkalmazásával kis bázisszámú, nagy detergens-diszpergens hatékonyságú adalékot szintetizáltam, szélesítve a szukcinimid

típusú adalékok felhasználási területét. A szerkezetében zsírsav-metil-észter tartalmazó közbenső termékek és végtermékek (adalékok) szerkezetének meghatározását géelpermeációs kromatográfia (GPC), infravörös (IR) spektroszkópia és mágneses rezonancia (NMR) segítségével végeztem. A szerkezetvizsgálatok alapján igazoltam, hogy a kifejlesztett adalékegyek molekulaszervezete a következő [2, 3, 5, 6, 8, 11, 15, 16]:

- 3.1. két poliizobutilén (PIB) lánc vagy egy PIB és egy zsírsav-metil-észter lánc kapcsolódik egy maleinsavanhidridhez, ami a molekula apoláris részarányának jelentős növekedését okozza, ezért ezek nagyobb méretű szennyeződések is diszperzióban tudnak tartani, mint a csak egy PIB láncot tartalmazó vegyület.
- 3.2. poliizobutilén-di-borostyánkősavanhidrid szerkezetű vegyületek (két maleinsavanhidrid kapcsolódik egy PIB lánchoz) esetében viszont a poláris csoport részaránya lett nagyobb; ezen molekula nitrogén-tartalma is nagyobb, ami nagyobb összes bázisszámot eredményez, és így nagyobb savsemlegesítő hatást is.
- 3.3. bisz-szerkezetű szukcinimid, amelyben az egyik molekulafélen van zsírsav-metil-észter, a másikon pedig nincs, miközben egy-egy PIB-lánc mindkét molekularészhez kapcsolódik, aminek termikus stabilitása nagyobb.
4. Bebizonyítottam, hogy a sztirol komonomernek és a zsírsav-metil-észter komponensnek a PIBBA szerkezetébe történő beépítésére felismert új előállítási módszerrel lehetséges olyan szukcinimid típusú, zsírsav-metil-észter és sztirol komonomer tartalmú adalék szintetizálása, amelynek jelentős kiegészítő viszkozitásindex-növelő és kenőképeség-javító hatása van a megfelelő detergens-diszpergens hatékonyság mellett [6, 13].
 - 4.1. A sztirol komonomer beépítésére az 1,0:1,9:0,9 = poliizobutilén: maleinsavanhidrid: sztirol alapanyag mólarányt találtam megfelelőnek.
5. Mérési eredményeim alapján megállapítottam, hogy a biogázolaj dízelgázolajba bekeverve 10 % alkalmazási koncentrációig a vizsgált jellemzők közül csak a kenőképeséget csökkenti jelentősebb mértékben. Ez a hatás azonban nagy részben kompenzálható olyan szukcinimid típusú detergens-diszpergens adalékok alkalmazásával, melyek zsírsav-metil-észter tartalmaznak molekulaszervezetükben. A leghatékonyabbank a szerkezetükben zsírsav-metil-észter és sztirol komonomert együttesen tartalmazó adalékok bizonyultak [12].

AZ EREDMÉNYEK IPARI ALKALMAZHATÓSÁGA

Megállapítottam, hogy a vizsgált detergens-diszpergens adalékokat szerkezetük alkalmassá teszi dízelgázolajok, valamint 5, 7 és 10 % biodízel-tartalmú dízelgázolajok oxidációs stabilitásának növelésére. A vizsgált minták esetén a tárolás során bekövetkező oxidációs stabilitás csökkenés utóadalékolással kompenzálható. A vizsgált adalékok bázisszáma, potenciális detergens-diszpergens hatékonysága és oxidációs stabilitást növelő hatékonysága változásának tendenciája közel egyenesen arányos. Az adalékok nagyobb bázisszáma fokozza az adalék savsemlegesítő hatékonyságát, protonleadási sebességük megfelel a peroxid szabad gyökök, illetve a karbonsavak képződési sebességének, ezáltal képesek a dízelgázolajok és biodízel-tartalmú dízelgázolajok oxidációs stabilitását növelni.

A vonatkozó EN 590:2009+A1:2010 szabványban előírt legfeljebb 25 g/m³ előírást méréseim során az átmeneti minőségű dízelgázolaj esetén mindegyik adalék teljesítette már 250 mg/kg koncentrációban, míg a téli minőségű dízelgázolaj esetén ezt az értéket csak a legújabbban kifejlesztett SF-1 adalék 750 mg/kg koncentrációban történő alkalmazásával értem el.

Bebizonyítottam, hogy méretnövelt léptékben is előállíthatók az adalékok változatlan minőségben. Már egy külső ipari vállalat félüzemi kísérleti csarnokában is végeztünk irányításommal kísérleteket szerkezetében zsírsav-metil-észter-tartalmú közbenső termékek előállítására. A félüzemi kísérleti gyártások sikeresek voltak, a közbenső termékek minősége megfelelőnek bizonyult. Megállapítottam, hogy a közbenső termék, valamint az azokból előállított adalékok minőségét a zsírsav-metil-észter alapanyag használt sütőolaj tartalma kismértékben kedvezőtlenül befolyásolja. Használt sütőolajat nem tartalmazó zsírsav-metil-észter felhasználása esetén az 1,0:1,1:1,4 poliizobutilén:zsírsav-metil-észter:maleinsav-anhidrid molarányt találtam a kedvezőnek, míg 30 % használt sütőolaj alapanyag-tartalmú zsírsav-metil-észter esetén az 1,0:0,9:1,3 poliizobutilén:zsírsav-metil-észter:maleinsav-anhidrid molarányt.

KÖZLEMÉNYEK, ELŐADÁSOK JEGYZÉKE

AZ ÉRTEKEZÉS TÉMATERÜLETÉHEZ TARTOZÓ KÖZLEMÉNYEK, ELŐADÁSOK:

Idegen nyelvű, külföldi folyóiratban megjelent lektorált közlemény:

1. **Beck, Á.**, Hancsók, J., Krár, M.: „Application of sunflower oils with high oleic acid content and their derivatives as fuels for diesel engines”, Chemical Engineering Transactions, ISBN 978-88-95608-00-6, 2007, 11, 893-898.
2. Hancsók, J., Bubálik, M., **Beck, Á.**, Baladincz, J.: „Development of multifunctional additives based on vegetable oils for high quality diesel and biodiesel”, Chemical Engineering Research & Design, 2008, 86, 793-799.
3. **Beck, Á.**, Bubálik, M., Hancsók, J.: „Development of a novel multifunctional succinic-type detergent-dispersant additive for diesel fuel”, Chemical Engineering Transactions, ISBN 978-88-95608-01-3, ISSN 1974-9791, 2009, 17, 1747-1752.
4. **Beck, Á.**, Pölczmann, Gy., Kovács, S., Hancsók, J.: Investigation of the effect of detergent-dispersant additives on the oxidative stability of biodiesel, diesel fuel and their blends, Biomass and Bioenergy, Közlésre beküldve
5. Bubálik, M., **Beck, Á.**, Baladincz, J., Hancsók, J.: „Development of deposit control additives for Diesel fuel”, Petroleum & Coal 51 (3), 2009, pp. 167-175. ISSN 1337-7027

Idegen nyelvű lektorált könyvrészlet:

6. **Beck, Á.**, Bubálik, M., Hancsók, J.: „Development of multifunctional detergent-dispersant additives based on fatty acid methyl ester for diesel and biodiesel fuel”, Biodiesel- Quality, Emissions and By-Products, Chapter 10, ISBN 978-953-307-784-0, 2011, pp. 153-170.

Szabadalmi bejelentés

7. Bartha, L., Hancsók, J., Sági, R., Bubálik, M., **Beck, Á.**, Kis, G., Szirmai, L., Holló, A., Kovács, F., Zöldy, M., Bartos, P., Kocsis, Z., Baladincz, J., Nemesnyik, Á.: Többfunkciós detergens-diszpergens adalékanyag, valamint környezetbarát motorolaj- és motorhajtóanyag kompozíciói”, találmányi leírás, Magyar Szabadalmi Hivatalba benyújtva, 2012, 111837-3046

Nemzetközi, idegen nyelvű konferencia előadás teljes szövegű megjelenéssel:

8. Hancsók, J.; Bubálik, M.; **Beck, Á.**: „Development of multifunctional additives based on vegetal oils for high quality diesel and biodiesel”, European Congress of Chemical Engineering – 6, Dánia, Koppenhága, 2007. szeptember 16-21., In ECCE-6 Book of Abstracts Vol(1), 345-346., In Conference CD 11pp
9. **Beck, Á.**, Krár, M., Hancsók, J.: „Fuel purpose application of vegetable oils with high oleic acid content”, 43rd International Petroleum Conference, Szlovákia, Pozsony, 2007. szeptember 24-26. , In Conference CD 9pp
10. **Beck, Á.**, Pölczmann, Gy., Hancsók, J.: „Investigation of thermal-, oxidation- and storage stability of biodiesel containing diesel fuel”, World Bioenergy 2008 Conference & Exhibition, Svédország, Jönköping, 2008. május 27-29., In Proceedings of Poster Session, 212-215.
11. **Beck, Á.**, Bubálik, M., Hancsók, J.: „Development of multifunctional additives based on vegetable oils, vegetable oil derivatives and/or used frying oils for high quality engine oils”, 16th European Biomass Conference & Exhibition, Spanyolország, Valencia, 2008. június 2-6. In Proceedings (ISBN 978-88-89407-58-1), 2042-2046.
12. **Beck, Á.**, Krár, M., Pölczmann, Gy., Hancsók, J.: “Development of Multifunctional Additives for New Generation Biofuels”, Bioenergy 2009, Book of Proceedings, 2009, ISBN: 978-952-5135-44-2, 605-612.
13. **Beck, Á.**, Pölczmann, Gy., Hancsók, J.: „Improving the compatibility of multifunctional detergent-dispersant additives”, 17th International Colloquium Tribology, Stuttgart/Ostfildern, 19-21 January 2010, Book of Synopsis 53., In Proceedings 4 pp

Hazai konferencia előadás teljes szövegű megjelenéssel:

14. **Beck, Á.**, Krár, M., Hancsók, J.: „Nagy olajsavtartalmú napraforgóolajok és származékaik felhasználása Diesel-motorok hajtóanyagaként”, Műszaki Kémiai Napok '07, Veszprém, 2007. április 25-27., Kiadvány, (ISBN 978-963-9696-15-0), 39-42.
15. **Beck, Á.**, Hancsók, J., Bubálik, M.: „Repceolaj zsírsav metil-észter alapú többfunkciós dízelgázolaj és motorolaj adalékok előállítása és vizsgálata”, Műszaki Kémiai Napok'08, Veszprém, 2008. április 22-24., Kiadvány (ISBN 978-963-9696-36-5), 15-19.
16. **Beck, Á.**, Bubálik, M., Hancsók, J.: „Dízelgázolaj-adalékok detergens-diszpergens tulajdonságainak vizsgálata motorkísérletekkel”, Műszaki Kémiai Napok'09, Veszprém, 2009. április 21-23., Kiadvány (ISBN 978-963-9696-68-6), 52-57.

Nemzetközi, idegen nyelvű konferencia előadás kivonatos megjelenéssel:

17. Bubálik, M., Hancsók, J., **Beck, Á.**, Sági, R., Baladincz, J.: „Development of multifunctional additives based on vegetable oils for high quality lube oil and diesel fuel”, 16th International Colloquium Tribology, Németország, Stuttgart/Ostfildern, 2008. január 15-17.

A TÉMATERÜLETHEZ NEM KÖZVETLENÜL KAPCSOLÓDÓ KÖZLEMÉNYEK, ELŐADÁSOK:**Idegen nyelvű, külföldi folyóiratban megjelent lektorált közlemény:**

18. Hancsók, J., Nagy, G., Pölczmann, Gy., **Beck, Á.**, Kalló, D.: „Hydrodearomatization of sulphur and nitrogen containing gas oils on bimetallic catalysts”, 4th International Feza Conference, Párizs, 2008. szeptember 2-6., Zeolites and Related Materials: Trends Targets and Challenges, Studies in Surface Science and Catalysis, (ISBN: 978-0-444-53298-5), 2008, 174-B, 1159-1162.

Hazai folyóiratban megjelent lektorált közlemény:

19. Sági, R., Baladincz, J., Bartha, L., **Beck, Á.**, Halmos, P., Miskolczi, N.: „Elemanalitikai módszerek alkalmazása motorolajok elhasználódási folyamatának és az adalékok hatékonyságának jellemzésére”, MOL Szakmai Tudományos Közlemények, 2006, (1), 172-184

Nemzetközi, idegen nyelvű konferencia előadás teljes szövegű megjelenéssel:

20. Kovács, S., Krár, M., **Beck, Á.**, Hancsók, J.: „Enzymatic transesterification of used frying oils”, 15th European Biomass Conference & Exhibition. Biomass for Energy, Industry and Climate Protection, Németország, Berlin, 2007. május 7-11. In Proceedings (ISBN 978-88-89407-59-X) 1747-1750.
21. Hancsók, J., Marsi, G., **Beck, Á.**, Nagy, G.: „Investigation of Production of Gas Oil / Biodiesel / Bioethanol Emulsions”, 7th International Colloquium Fuels, Mineral Oil Based and Alternative Fuels, Németország, Stuttgart/Ostfildern, 2009. január 14-15. In Proceedings (ISBN 3-924813-75-2), 515-521.

Hazai konferencia előadás teljes szövegű megjelenéssel:

22. **Beck, Á.**, Baladincz, J., Bartha, L., Sági, R.: „Módosított diszpergens adalékok motorolaj kompozíciókban kifejtett hatásának vizsgálata”, Műszaki Kémiai Napok'06, Veszprém, 2006. április 25-27, Kiadvány, (ISBN 963 9495 86 7), 154-157.
23. Sági, R., Bartha, L., **Beck, Á.**, Baladincz, J.: „Növelt hatékonyságú viszkozitásindex-növelő mellékhatással rendelkező diszpergens előállításának vizsgálata”, Műszaki Kémiai Napok'06, Veszprém, 2006. április 25-27, Kiadvány, (ISBN 963 9495 86 7)

ÖSSZESÍTETT PUBLIKÁCIÓS TEVÉKENYSÉG

Publikációk	Összesen
Az értekezés témájához közvetlenül kapcsolódó közlemények	
Idegen nyelvű, külföldi folyóiratban megjelent lektorált közlemény	4+1*
Idegen nyelvű lektorált könyvrészlet	1
Konferencia kiadványokban megjelent lektorált közlemény	
Nemzetközi, idegen nyelvű konferencia előadás teljes szövegű megjelenéssel	6
Hazai konferencia előadás teljes szövegű megjelenéssel	3
Nemzetközi, idegen nyelvű konferencia előadás kivonatos megjelenéssel	1
Összes közlemény:	21+1*
Közlemények összes hatástényezője	0,989
Független hivatkozások száma	19
Szabadalmi bejelentés	1

* 1 közlemény közlésre beküldve

Veszprém, 2013. április

THESIS OF PHD DISSERTATION

**IMPROVING THE QUALITY OF TRIGLYCERIDE BASED
MOTOR FUELS**

Written by: ÁDÁM BECK
M.Sc. in Chemical Engineering

University of Pannonia
Chemical Engineering Science and Material Science PhD School

Supervisor:
Prof. Dr. habil. Jenő Hancsók
M.Sc. in Chemical Engineering, Eur. Ing., D.Sc.
professor

University of Pannonia
Faculty of Engineering
Institute of Chemical and Process Engineering
MOL Department of Hydrocarbon and Coal Processing

Veszprém
2013

INTRODUCTION AND OBJECTIVES

Importance of motor fuels produced from renewable sources is increasing worldwide. Application of fuels containing bio-components is supported by several European Union directives, 2003/30/EC (Biofuels), 2009/28/EC (Renewable Energy Directive) and 2009/30/EC (Fuel Quality Directive). Nowadays, bio-components blended to diesel fuel are almost exclusively fatty acid methyl esters (FAME) produced by the catalytic transesterification of natural triglycerides (e.g.: vegetable oils, used cooking oils). The EN 590:2010 standard allows the blending of biodiesel to diesel fuel up to 7 v/v%. According to the literature and our experience, the use of biodiesels, however can cause many problems for example higher cold filter plugging point, higher viscosity, sensitivity to hydrolysis (corrosion), poor thermal and oxidation stability, storage problems, lower energy content etc. Information about the storage stability of biodiesels and that of diesel fuels containing biodiesel components is quite limited in the literature. Such data and information is crucial in terms of the proper quality of motor fuels and the appropriate strategic storage, therefore my experimental activity was concentrating partly on the analysis of long term storage stability of biodiesel and diesel fuels with 5, 7 and 10 % biodiesel content.

Application of modern additives – in particular the detergent-dispersant additives - is essential in order to ensure the appropriate application properties of biodiesels and diesel fuels containing biodiesel components. Further development of a succinimide type detergent-dispersant additive containing fatty acid methyl ester in its structure and - following a laboratory synthesis - performance of a successful production tests in a semi-industrial pilot plant were further objectives of my work. I intended to confirm the additive effectiveness also with motor tests.

Another objective of the research work was to investigate the effect of detergent-dispersant additives on the oxidation stability of biodiesel, diesel fuel and their mixture.

I investigated also the feasibility of blending bio gas oil (mixture of iso-, and normal paraffins produced from natural triglycerides in catalytic way)- a second-generation bio motor fuel – into the diesel fuel, and analyzed the efficiency of the different detergent-dispersant additives produced by me. Bio gas oil eliminates various negative features resulting from the application of biodiesels.

EXPERIMENTAL ACTIVITY

Properties of diesel fuels, biodiesels and biodiesel containing diesel fuels were measured according to the methods determined in the EN 590:2009+A1:2010 and the EN 14214:2009 standards. The samples were stored at ambient temperature for one year in metal containers isolated from light and air, they were exposed to air only during sampling. Properties of the samples were measured every two weeks.

Oxidation of one selected biodiesel sample was studied with infrared spectroscopy. Infrared spectrums of biodiesel sample were registered before and after the Rancimat induction period measurement in order to study the reactions that occur due to thermal and oxidative treatment.

In the second part of the experimental work further development of a succinimide type detergent-dispersant additive containing has fatty acid methyl ester in its structure was performed. The novel additive contains not only fatty acid methyl esters in its structure but styrene comonomer, too. After the laboratory synthesis successful production in semi-industrial pilot plant was performed. Efficiency of the additives were proved by engine test, too. Structure of the intermediate products and additives were determined by gel permeation chromatography (GPC), infrared spectroscopy (IR) and nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy.

Effect of detergent-dispersant additives on the oxidation stability of diesel fuel, and 5, 7 and 10 % biodiesel containing diesel fuel was investigated. Rancimat apparatus was applied to evaluate the effect of the additives in biodiesel containing diesel fuels; meanwhile Seta TOST device for the efficiency in diesel fuel. In the literature no information was found either on the application of these apparatus for such purposes, or on the effect of detergent-dispersant additives on the improvement of oxidative stability.

NEW SCIENTIFIC RESULTS

1. I determined the key parameters that have to be measured regularly in case of the long term storage of diesel fuels, biodiesels and 5, 7 and 10 % biodiesel containing diesel fuels [1, 9, 10, 14]: density, kinematic viscosity, acid number, iodine number, water content, oxidative stability.
 - 1.1. I concluded that during long term storage the primary oxidation products of biodiesel – the allylic hydroperoxides – decompose to carboxylic acids. Furthermore the hydroperoxides can react with the allylic or bis-allylic carbon atoms of the hydrocarbon chain of biodiesel and form dimers and oligomers. In such a way number of reactive double bonds decrease. It was found that fatty acid methyl esters can decompose by hydrolysis to alcohols and carboxylic acids.
 - 1.2. I concluded that due to eventual antagonistic effects not only the quality of the blending components has to satisfy separately the requirements of the related standards, but quality of the blends prepared from them has to be also checked before releasing them for consumption purposes.
 - 1.3. The relationship between the iodine number and Rancimat induction period enables the prediction of the storage stability of 5 and 7 % biodiesel containing diesel fuels. In case of the 10 % biodiesel containing diesel fuels the prediction has high uncertainty due to that in such concentration the oxidation stability of biodiesel component highly affects the stability of the blends.
2. I studied with infrared spectroscopy the reactions that occur due to thermal and oxidative treatment of biodiesel. Spectrums of the biodiesel were registered before and after the Rancimat induction period measurement [4]:
 - 2.1. I observed change in the 725 cm^{-1} and 967 cm^{-1} wave numbers, due to a slight change in the cis-trans isomer ratio.
 - 2.2. After the oxidation I observed a wide peak in the range of 3250 and 3600 cm^{-1} wave number, due to a significant increase in the amount of carbonyl and hydroxyl compounds
3. I further developed the succinimide type detergent-dispersant additives that have fatty acid methyl ester in their molecular structure. I established that by the application of

piperazine additives could be synthesized that have low total base number but high detergent-dispersant efficiency. Based on the results of gel permeation chromatography (GPC), infrared spectroscopy (IR) and nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy analysis I concluded that the developed additives are a mixture of the following molecules [2, 3, 5, 6, 8, 11, 15, 16]:

- 3.1. : They contain molecules, in which two PIB chains or one PIB and one FAME chain are attached to one maleic anhydride, resulting in increase apolar molecular part. These molecules can keep in dispersion larger size dirt, than those where only one PIB chain is attached to one maleic anhydride.
- 3.2. Compounds of polyisobutylene-di-maleic anhydride can also be found in the additives when two maleic anhydrides are connected to one PIB chain, such molecules has increase polar part. This molecule contains more nitrogen, thus it has higher total base number (TBN) resulting in a higher neutralizing effect.
- 3.3. The additives also contain bis-succinimide type molecules, in which on one side both FAME and PIB are attached, on the other side only PIB. These molecules have higher thermal stability.
4. I established a novel synthesis method for the incorporation of fatty acid methyl ester and styrene comonomer into the structure of the polyisobutylene maleic anhydride. the novel additives proved excellent viscosity index and lubricity improving improving effect besides their proper detergent-dispersant efficiency [6, 13].
 - 4.1. I concluded that the most suitable feedstock ratio for the incorporation of styrene comonomer the was 1,0:1,9:0,9 = polyisobutylene:maleic anhydride:styrene.
5. I concluded that blending of bio gas oil into diesel fuel reduces the lubricity of the blend, no significant change in other properties was observed. I found that the decrease of lubricity can be almost totally compensated by the application of succinimide type detergent-dispersant additives that have fatty acid methyl ester in their molecular structure. Among the tested additives those were found to be the most suitable that had both styrene comonomer and fatty acid methyl ester in their molecular structure [12].

INDUSTRIAL APPLICATION OF THE RESULTS

I concluded that the tested detergent-dispersant additives are suitable by their structure for improving the oxidation stability of diesel fuels and diesel fuels blended with 5, 7 and 10 % biodiesel component. In case of the analyzed samples the decrease in oxidation stability can be compensated with post additization. Total base number, potential detergent-dispersant effectiveness and the oxidation stability improving effect of the analyzed additives proved to be directly proportional. Higher total base number of additives improves the acid neutralizing efficiency of the additive, the proton releasing speed equals to the formation speed of peroxide free radicals and carboxylic acids, this way the additives are capable of improving the oxidation stability of diesel fuels and diesel fuels containing biodiesel components.

In case of intermediate quality diesel fuels, the 25 g/m³ limit specified by the relevant EN 590:2009+A1:2010 was met by all additives at a concentration of 250 mg/kg, while in case of winter quality diesel fuel said limit was reached solely by additive SF-1 at a 750 mg/kg concentration.

It has been established that the additives with the same quality can also be produced in industrial scale. Production test were performed in a semi-industrial pilot plant to produce intermediate products containing fatty acid methyl ester in its structure. The pilot production test was successful, the quality of the intermediate products proved to be appropriate. It has also been confirmed that the used cooking oil content of the fatty acid methyl ester had a slight negative effect on the quality of the intermediate products and of the additives. During the application of fatty acid methyl ester without used cooking oil content the 1.0:1.1:1.4 = polyisobutylene:fatty acid methyl ester: maleic anhydride molar ratio was found to be the most suitable for the synthesis, while in case of fatty acid methyl ester with 30 % used cooking oil content, the molar ratio of 1.0:0.9:1.3 = polyisobutylene:fatty acid methyl ester: maleic anhydride was confirmed as proper.

LIST OF ARTICLES AND PRESENTATIONS

ARTICLES AND PRESENTATION IN THE FIELD OF THE DISSERTATION

Revised foreign journal articles:

1. **Beck, Á.**, Hancsók, J., Krár, M.: „Application of sunflower oils with high oleic acid content and their derivatives as fuels for diesel engines”, The 8th International Conference on Chemical and Process Engineering, Olaszország, Nápoly, Ischia, 2007. június 24-27.; Chemical Engineering Transactions, 2007, 11, 893-898.
2. Hancsók, J., Bubálik, M., **Beck, Á.**, Baladincz, J.: „Development of multifunctional additives based on vegetable oils for high quality diesel and biodiesel”, Chemical Engineering Research & Design, 2008, 86, 793-799.
3. **Beck, Á.**, Bubálik, M., Hancsók, J.: „Development of a novel multifunctional succinic-type detergent-dispersant additive for diesel fuel”, The 9th International Conference on Chemical and Process Engineering, Olaszország, Róma, 2009. május 10-13., Chemical Engineering Transactions, (ISBN 978-88-95608-01-3, ISSN 1974-9791), 2009, 17, 1747-1752.
4. **Beck, Á.**, Pölczmann, Gy., Kovács, S., Hancsók, J.: Investigation of the effect of detergent-dispersant additives on the oxidative stability of biodiesel, diesel fuel and their blends, Biomass and Bioenergy, Közlésre beküldve
5. Bubálik, M., **Beck, Á.**, Baladincz, J., Hancsók, J.: „Development of deposit control additives for Diesel fuel”, Petroleum & Coal 51 (3), 2009, pp. 167-175. ISSN 1337-7027

Article published in book in foreign language:

6. **Beck, Á.**, Bubálik, M., Hancsók, J.: „Development of multifunctional detergent-dispersant additives based on fatty acid methyl ester for diesel and biodiesel fuel”, Biodiesel- Quality, Emissions and By-Products, Chapter 10, ISBN 978-953-307-784-0, 2011, pp. 153-170.

Submitted Hungarian patent:

7. Bartha, L., Hancsók, J., Sági, R., Bubálik, M., **Beck, Á.**, Kis, G., Szirmai, L., Holló, A., Kovács, F., Zöldy, M., Bartos, P., Kocsis, Z., Baladincz, J., Nemesnyik, Á.: Többfunkciós detergens-diszpergens adalékanyag, valamint környezetbarát motorolaj- és motorhajtóanyag kompozíciói”, találmányi leírás, Magyar Szabadalmi Hivatalba benyújtva, 2012, 111837-3046

Revised full text presentation in international conference proceedings in English:

8. Hancsók, J.; Bubálik, M.; **Beck, Á.**: „Development of multifunctional additives based on vegetal oils for high quality diesel and biodiesel”, European Congress of Chemical Engineering – 6, Dánia, Koppenhága, 2007. szeptember 16-21., In ECCE-6 Book of Abstracts Vol(1), 345-346., In Conference CD 11pp
9. **Beck, Á.**, Krár, M., Hancsók, J.: „Fuel purpose application of vegetable oils with high oleic acid content”, 43rd International Petroleum Conference, Szlovákia, Pozsony, 2007. szeptember 24-26. , In Conference CD 9pp
10. **Beck, Á.**, Pölczmann, Gy., Hancsók, J.: „Investigation of thermal-, oxidation- and storage stability of biodiesel containing diesel fuel”, World Bioenergy 2008 Conference & Exhibition, Svédország, Jönköping, 2008. május 27-29., In Proceedings of Poster Session, 212-215.
11. **Beck, Á.**, Bubálik, M., Hancsók, J.: „Development of multifunctional additives based on vegetable oils, vegetable oil derivatives and/or used frying oils for high quality engine oils”, 16th European Biomass Conference & Exhibition, Spanyolország, Valencia, 2008. június 2-6. In Proceedings (ISBN 978-88-89407-58-1), 2042-2046.
12. **Beck, Á.**, Krár, M., Pölczmann, Gy., Hancsók, J.: “Development of Multifunctional Additives for New Generation Biofuels”, Bioenergy 2009, Book of Proceedings, 2009, ISBN: 978-952-5135-44-2, 605-612.
13. **Beck, Á.**, Pölczmann, Gy., Hancsók, J.: „Improving the compatibility of multifunctional detergent-dispersant additives”, 17th International Colloquium Tribology, Stuttgart/Ostfildern, 19-21 January 2010, Book of Synopsis 53., In Proceedings 4 pp

Revised full text presentation in Hungarian conference proceedings in Hungarian:

14. **Beck, Á.**, Krár, M., Hancsók, J.: „Nagy olajsavtartalmú napraforgóolajok és származékaik felhasználása Diesel-motorok hajtóanyagaként”, Műszaki Kémiai Napok '07, Veszprém, 2007. április 25-27., Kiadvány, (ISBN 978-963-9696-15-0), 39-42.
15. **Beck, Á.**, Hancsók, J., Bubálik, M.: „Repceolaj zsírsav metil-észter alapú többfunkciós dízelgázolaj és motorolaj adalékok előállítása és vizsgálata”, Műszaki Kémiai Napok'08, Veszprém, 2008. április 22-24., Kiadvány (ISBN 978-963-9696-36-5), 15-19.
16. **Beck, Á.**, Bubálik, M., Hancsók, J.: „Dízelgázolaj-adalékok detergens-diszpergens tulajdonságainak vizsgálata motorkísérletekkel”, Műszaki Kémiai Napok'09, Veszprém, 2009. április 21-23., Kiadvány (ISBN 978-963-9696-68-6), 52-57.

Abstract in international conference proceedings in English:

17. Bubálik, M., Hancsók, J., **Beck, Á.**, Sági, R., Baladincz, J.: „Development of multifunctional additives based on vegetable oils for high quality lube oil and diesel fuel”, 16th International Colloquium Tribology, Németország, Stuttgart/Ostfildern, 2008. január 15-17.

OTHER ARTICLES AND PRESENTATIONS IN THE FIELD OF THE TOPIC OF DISSERTATION

Revised foreign journal articles:

18. Hancsók, J., Nagy, G., Pölczmán, Gy., **Beck, Á.**, Kalló, D.: „Hydrodearomatization of sulphur and nitrogen containing gas oils on bimetallic catalysts”, 4th International Feza Conference, Párizs, 2008. szeptember 2-6., Zeolites and Related Materials: Trends Targets and Challenges, Studies in Surface Science and Catalysis, (ISBN: 978-0-444-53298-5), 2008, 174-B, 1159-1162.

Revised Hungarian journal articles in Hungarian:

19. Sági, R., Baladincz, J., Bartha, L., **Beck, Á.**, Halmos, P., Miskolczi, N.: „Elemenalanitika módszerek alkalmazása motorolajok elhasználódási folyamatának és az adalékok hatékonyságának jellemzésére”, MOL Szakmai Tudományos Közlemények, 2006, (1), 172-184

Revised full text presentation in international conference proceedings in English:

20. Kovács, S., Krár, M., **Beck, Á.**, Hancsók, J.: „Enzymatic transesterification of used frying oils”, 15th European Biomass Conference & Exhibition. Biomass for Energy, Industry and Climate Protection, Németország, Berlin, 2007. május 7-11. In Proceedings (ISBN 978-88-89407-59-X) 1747-1750.
21. Hancsók, J., Marsi, G., **Beck, Á.**, Nagy, G.: „Investigation of Production of Gas Oil / Biodiesel / Bioethanol Emulsions”, 7th International Colloquium Fuels, Mineral Oil Based and Alternative Fuels, Németország, Stuttgart/Ostfildern, 2009. január 14-15. In Proceedings (ISBN 3-924813-75-2), 515-521.

Revised full text presentation in Hungarian conference proceedings in Hungarian:

22. **Beck, Á.**, Baladincz, J., Bartha, L., Sági, R.: „Módosított diszpergens adalékok motorolaj kompozíciókban kifejtett hatásának vizsgálata”, Műszaki Kémiai Napok'06, Veszprém, 2006. április 25-27, Kiadvány, (ISBN 963 9495 86 7), 154-157.
23. Sági, R., Bartha, L., **Beck, Á.**, Baladincz, J.: „Növelt hatékonyságú viszkozitásindex-növelő mellékhatással rendelkező diszpergens előállítás és vizsgálata”, Műszaki Kémiai Napok'06, Veszprém, 2006. április 25-27, Kiadvány, (ISBN 963 9495 86 7)

SUMMARIZED PUBLICATION ACTIVITY

Publications	Total
Articles and presentation in the field of dissertation	
Articles in revised foreign journals	4+1*
Article published in book in foreign language	1
Publications in conference proceedings	
Revised full text presentation in international conference proceedings in English	6
Revised full text presentation in Hungarian conference proceedings in Hungarian	3
Abstract in international conference proceedings in English	1
Total number of publications:	21+1*
Total impact factor	0,989
Number of citations (without self citation)	19
Participation in submitted patent	1

* submitted for publication

April 2013, Veszprém

FELHASZNÁLT SZAKIRODALOM

1. Hancsók, J.: „Korszerű motor és sugárhajtómű üzemanyagok II. Dízelgázolajok”, Tankönyv, 1999, Veszprémi Egyetemi Kiadó, Veszprém (ISBN 963 9220 27 2) 363 oldal
2. Bubálik, M. Hancsók, J. Beck, Á. Sági, R. Baladincz, J.: „Development of multifunctional additives based on vegetable oils for high quality lube oil and diesel fuel”, 16th International Colloquium Tribology, Németország, Stuttgart/Ostfildern, 2008. január 15-17.
3. Hancsók, J., Bubálik, M., Beck, Á., Baladincz, J.: „Development of multifunctional additives based on vegetable oils for high quality diesel and biodiesel”, Chemical Engineering Research & Design, 2008, 86, 793-799.
4. Beck, Á., Hancsók, J., Bubálik, M.: „Repceolaj zsírsav metil-észter alapú többfunkciós dízelgázolaj és motorolaj adalékok előállítása és vizsgálata”, Műszaki Kémiai Napok'08, Veszprém, 2008. április 22-24., Kiadvány (ISBN 978-963-9696-36-5), 15-19.
5. Beck, Á., Bubálik, M., Hancsók, J.: „Development of a novel multifunctional succinic-type detergent-dispersant additive for diesel fuel”, The 8th International Conference on Chemical and Process Engineering, Olaszország, Róma, 2009. május 10-13., Chemical Engineering Transactions, (ISBN 978-88-95608-01-3, ISSN 1974-9791), 2009, 17, 1747-1752.
6. <http://epp.eurostat.ec.europa.eu/portal/page/portal/energy/data/database>
7. Bacha, J.D., Tiedemann, A. N.: „Diesel Fuel Stability and Instability: A Simple Conceptual Model”, Proceeding of the 7th International Conference on Stability and Handling of Liquid Fuels, Graz, Austria, 2000. szeptember 24-29
8. Kiiski, U. A., Laanti, S. E., Mikkonen, A. A., Saikkonen, P. A.: „Storage and Thermal Stability of Ultra Low Sulphur Diesel Fuels”, IASH 2000, the 7th International Conference On Stability And Handling Of Liquid Fuels, Graz, Austria, 2000. szeptember 24-29. 969-980.
9. Hancsók, J., Baladincz, J., Magyar, J.: „Mobilitás és környezet”, 2009, Pannon Egyetemi Kiadó, Veszprém, ISBN 978-963-9696-50-1
10. „Worldwide Fuel Charter – Biodiesel Guidelines”, 2008. június
11. Haycock, R.F., Thatcher, R.G.F.: „Fuel Additives and Environment”, Technical Committee of Petroleum Additive Manufacturers in Europe, 2004.
12. Kulinowski, A.M., Henly, T.J., Growcott, P.: „Diesel Fuel Additives to Meet Worldwide Performance and Emissions Requirements” SAE Paper 932737 (1993)
13. Clothiera, P. Q. E., Hecka, S. M., Pritchard, H. O.: „Retardation of spontaneous hydrocarbon ignition in diesel engines by di-tert-butyl peroxide”, Combustion and Flame, 2000, 121(4), 689-694.
14. „The Effect of Cetane Number Increase Due to Additives on NO_x Emissions from Heavy-Duty Highway Engines”, Final Technical Report, EPA 420-R-03-002, 2003.

15. Suppes, G. J., Rui, Y., Rome, A. C., Chen, Z.: „Cetane-Improver Analysis and Impact of Activation Energy on the Relative Performance of 2-Ethylhexyl Nitrate and Tetraethylene Glycol Dinitrate”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1997, 36(10), 4397 -4404.
16. Schwab, S. D., Gunther, G. H., Henly, T. J., Miller, K. T.: “ The Effects of 2-ethylhexyl Nitrate and Di-tertiary-butylPeroxide on Exhaust Emissions from a Heavy Duty Diesel Engine” SAE Paper 1999-01-1478 (1999)
17. Gunther, G.H., Human D.M.: „The Role that Methylcyclopentadienyl Manganese Tricarbonyl (MMT) can play improving Low temperature Performance of Diesel Particulate Traps”, SAE Paper 2002-01-2728 (2002)
18. Glikorijevic, R., Jevtic J.: „The impact of fuel aromatics content on diesel engine Exhaust Emission”, 4th International Colloquium on Fuels, Technische Akademie Esslingen; 2003. január 15-16. In Proceeding 291-296.
19. Bertoli, C., Del Giacomo, N., Caprotti, R., Smith A. K.: „The Influence of Automotive Diesel Back End Volatility and NewFuel Additive Technology on Regulated Emissions”, *I.Mech.E. Autotech* 1991, Birmingham, England, 1991.
20. Rickeard, D. J., Cartwright, S. J., Chandler, J. E.: „The Impact of Ambient Conditions, Fuel Characteristics, and FuelAdditives on Fuel Consumption of Diesel Fuel”, SAE Paper 912332 (1991)
21. Williams, D. „Diesel Injector Fouling”, *I.Mech.E. Autotech* 1989, Birmingham, England, 1989.
22. Reading, K., Roberts, D. D., Evans T. M.: „The Effects of Fuel Detergents on Nozzle Fouling & Emissions in IDI Diesel Engines” Ethyl Internal Report, 1999.
23. Bacha, J.D., Tiedemann, A. N.: „Diesel Fuel Stability and Instability: A Simple Conceptual Model”, 7th International Conference on Stability and Handling of Liquid Fuels, Graz, Austria, 2000. szeptember 24-29.
24. Yon-Hin, P., Bacha, J. D.: „Thermal Stability Improvement In Diesel Fuel By Additives”, IASH 2000, 7th International Conference On Stability And Handling Of Liquid Fuels, Graz, Austria, 2000. szeptember 24-29. 101-109.
25. Chesneau, H.L.: „The Silent Fuel Killers (Stability and Microbiologicals)”, International Joint Power Generation Conference, Miami Beach, Florida, 2000, július 23-26.
26. Martin, B., Bocard, C., Durand J. P.: „Long-Term Storage Stability of Diesel Fuels - Effect of Aging on Injector Fouling Stabilisation by Additives or Hydrotreating”, International Fuels & Lubricants Meeting & Exposition, Tulsa, Oklahoma, 1990.október 22-25.
27. Bubálik, M., Hancsók, J., Molnár, I., Csordás, E.: „Különböző kén-, nitrogén- és aromás- változó adaléktartalmú dízelgázolajok korróziós hatásának vizsgálata”, *Műszaki Kémiai Napok'05*, Veszprém, 2005. április 26-28., 271.
28. US 2005 132,641
29. WO 2004 24 850
30. Russel, T.: „Diesel Fuel Additives”, *Diesel Fuel Quality Trends – the Growing Role of Additives*, The College of Petroleum Studies, Course RF, 1990. április 6.
31. Wei, D., Spikes, H. A.: „The lubricity of diesel fuels”; *Wear*, 1986, (111) 217-235.

32. A. Breakspear, R. Caprotti, „Additives to provide injector detergency for Euro V”, Proceedings of Additives 2007 Conference, London, UK, 2007 április 17-19, O03
33. Denecker, V.: „Diesel Fuel Sulphur Reduction and Lubricity Additive Use”, Euroforum seminar - Compatibilité et évolution du couple moteurs et carburants - Paris, June 2002.
34. Hitchens, G. J., Pearson, M. S., Robertson, D.: „Lubricity Additives for Low Sulphur Diesel Fuels”, 5th CEC Symposium, Gothenburg, 1997. május 5-7.
35. Batt, R. J., McMillan J. A., Bradbury, I. P.: „Lubricity additives - performance and no – harm effects in low sulphur fuels”, SAE Paper 961943 (1996)
36. Kajdas, C., Majzner, M.: „Diesel Fuel Lubricity – A Review”. 4th International Colloquium on Fuels, Technische Akademie Esslingen; 2003. január 15-16, In Proceedings 369-384.
37. Kajdas, C., Majzner, M.: “Boundary Lubrication of Low-Sulphur Diesel Fuel in the Presence of Fatty Acids”. 2nd International Colloquium on Fuels, Technische Akademie Esslingen; 1999. január 20-21. In Proceedings 219-238.
38. Spikes, H. A., Wei, D. P.: “Fuel Lubricity – Fundamentals and Review”. 1st International Colloquium on Fuels, Technische Akademie Esslingen; 1997. január 16-17, In Proceedings 249-258.
39. Coutinho, J.A.P., Mirante, F., Ribeir, J.C., Sansot, J.M., Daridon J.L.: „Cloud and pour points in fuel blends”, Fuel, 2002, (81), 963-967.
40. Jackson, C., D.: „Effective Use of Cloud Point Depressants Can Improve refinery Profitability”, NPRA Annual Meeting San Francisco, 1998, AM-98-38.
41. Zhang, J., Wu, C., Li, W.: „Study on performance mechanism of pour point depressant with differential scanning calorimeter and X-ray diffraction methods”, Fuel, 2003, 82, 1419-1426.
42. Wang, S.L., Flamberg, A., Kikabhai, T.: „Select the Optimum pour point Depressant”, Hydrocarbon Processing, 1999, 78(2), 59-62.
43. Song, Y., Ren, T., Fu, X., Xu, X.: „Study on the relationship between the structure and activities of alkyl methacrylate-maleic anhydride polymers as cold flow improvers in diesel fuels”, Fuel Processing Technology, 2005, 86, 641-650.
44. Brown, G.I.: „Advances in the Low Temperature Performance of Diesel Fuel”, 37th International Conference on Petroleum, Bratislava, 1995. márc. 14-17.
45. Mohamed, M.M.: „Factors Affecting Gas Oils Response Towards Low Temperature Additives”, Fuels 2001, Technische Akademie Esslingen, 3rd International Colloquium, 2001. január 17-18., 385-392.
46. El-Gamal, I.M., Atta, A.M., Al-Sabbagh, A.M.: „Polymeric structures as cold flow improvers for waxy residual fuel oil”, Fuel, 1997, 76(14/15), 1471-1478.
47. Zhang, J., Wu, C., Li, W.: „DFT and MM calculation: the performance mechanism of pour point depressant study”, Fuel, 2004, 83, 315-326.
48. Brown, G. I., David, P., Lehmann, E. W.: „SFPP - A New Laboratory Test for Assessment of Low Temperature Operability of Modern Diesel Fuels”, CEC/93/EF1 5, CEC International Symposium, Birmingham, UK, 1993. május 5-7.

49. Marie, E., Chevalier, Y., Brunel, S., Eydoux, F., Germanaud, L., Flores, P.: „Settling of paraffin crystals in cooled middle distillate fuels”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 269, 117–125.
50. El-Gamal, M., Khird, T.T., Ghuiba, F.M.: „Nitrogen-based copolymers as wax dispersants for paraffinic gas oils”, *Fuel*, 1998, 77(5), 375-385
51. El-Gamal, M., Khird, T.T., Ghuiba, F.M.: „Polar Polymeric Structures as Wax Dispersant Flow Improvers for Paraffinic Distillate Fuels”, *Fuels* 1999, Technische Akademie Esslingen, 2nd International Colloquium, 1999. január 20-21., In *Proceeding* 287-299.
52. Brown, G. I., Tack, R. D., Chandler, J. E.: „An Additive Solution to the Problem of Wax Settling in Diesel Fuels”, *SAE Paper* 881652 (1988)
53. Richards, P., Rogers, T.: „Preliminary results from a six vehicle heavy duty truck trial, using additive regenerated DPF's”, *SAE Paper* 2002-01-0431 (2002)
54. Richards, P., Terry, B., Pye, D.: „Demonstration of the benefits of DPF/FBC systems on London Black Cabs”, *SAE Paper* 2003-01-0375 (2003)
55. Richards, P., Kalischewski, W.: „Retrofitting of diesel particulate filters- Particulate matter and nitrogen dioxide”, *SAE Paper* 2003-01-1883 (2003)
56. Blanchard, G., Seguelong, T., Michelin, J., Schuerholz, S., Terres, F.: „Ceria-Based Fuel-Borne Catalysts for Series Diesel Particulate Filter Regeneration”, *SAE paper* 2003-01-0378, (2003)
57. Morris, J. D., Wallace, G. M.: „Evaluation of Impact of a Multifunctional Additive Package on European Diesel Passenger Car Emission Performance”, *C393/001 IMechE*, 1990.
58. Hancsók, J., Bubálik, M., Kovács, F.: „Motorhajtóanyagok korszerű adalékai II Dízelgázolajok adalékai“ *MOL Rt. Szakmai Tudományos Közlemények*, 2004(1), 68-89.
59. Kocsis, Z., Varga, G., Szirmai, L., Resofszki, G., Holló, A., Hancsók, J.: „Detergents for Diesel Fuels to Improve Air Quality and Fuel Economy at Lower Operating Costs” , in Bartz, W. J.: 4th International Colloquium on Fuels 2003, Technische Akademie Esslingen, Németország, Ostfildern, (ISBN 3 924813 51 5), 2003. január 15-16, 273-276
60. Mach, H., Rath P.: „Highly reactive polyisobutene as a component of a new generation of lubricant and fuel additives”, *Lubrication Science*, 2006, 11(2), 175-185.
61. American Automobile Manufacturers Association (AAMA), European Automobile Manufacturers Association (ACEA), Japan Automobile Manufacturers Association (JAMA): „World-Wide Fuel Charter”, 2006
62. Beck, Á., Krár, M., Pölcsmann, Gy., Hancsók, J.: „Development of Multifunctional Additives for New Generation Biofuels”, *Bioenergy* 2009, *Book of Proceedings*, 2009, ISBN: 978-952-5135-44-2, 605-612.
63. Ullmann, J., Stutzenberger, H., Caprotti, R., Hess, D.: „Effects of Fuel Impurities and Additive Interactions on the Formation of Internal Diesel Injector Deposits”, 7th International Colloquium Fuels 2009, 2009. január 14 - 15, Stuttgart/Ostfildern, in *Proceedings* 377-388, ISBN 3-924813-75-2

64. Quigley, R., Barbour, R., Panescar, A., Arters, D., C.: „A Review of Fuel and Additive Performance in the New CEC F-98-08 DW10 Injector Fouling Test”, 7th International Colloquium Fuels 2009, 2009 Január 14 - 15, Stuttgart/Ostfildern, in Proceedings 307-315, ISBN 3-924813-75-2
65. „AZ EURÓPAI PARLAMENT ÉS A TANÁCS 2003/30/EK IRÁNYELVE (2003. május 8.) a közlekedési ágazatban a bio-üzemanyagok, illetve más megújuló üzemanyagok használatának előmozdításáról”, Az Európai Unió Hivatalos Lapja, 2003, 13/31, 188-192.
66. AZ EURÓPAI KÖZÖSSÉGEK BIZOTTSÁGA: „A bioüzemanyagokra vonatkozó uniós stratégia”, COM(2006) 34 végleges, Brüsszel, 2006. február 8.
67. AZ EURÓPAI PARLAMENT ÉS A TANÁCS 2009/28/EK IRÁNYELVE (2009. április 23.): „A megújuló energiaforrásból előállított energia támogatásáról, valamint a 2001/77/EK és a 2003/30/EK irányelv módosításáról és azt követő hatályon kívül helyezéséről”, Az Európai Unió Hivatalos Lapja, 2009, 140, 16-62.
68. Concawe Report no.9/09: „Guidelines for handling and blending FAME”, November 2009
69. Hancsók, J., Krár, M., Holló, A., Thernes, A.: „Újgenerációs bio-motorhajtóanyagok I.”, Magyar Kémikusok Lapja, 2006, 61(8), 260-264.
70. Hancsók, J., Krár, M.: „Diesel-motorok újgenerációs bio-motorhajtóanyagai”, Műszaki Kémiai Napok'08, Veszprém, 2008. április 22-24., Kiadvány (ISBN 978-963-9696-36-5), 7-12
71. Hancsók, J., Krár, M., Magyar, Sz. Boda, L., Holló, A., Kalló, D.: „Investigation of the production of high quality biogasol from pre-hydrogenated vegetable oils over Pt/SAPO-11/Al₂O₃”, Studies in Surface Science and Catalysis 170 B – From Zeolites to porous MOF Materials, Elsevier Science B.V., Amsterdam, (ISBN 0 444 53186-5), 2007, 170, 1605-1610.
72. Krár, M., Magyar, Sz., Thernes, A., Holló, A. Boda, L., Hancsók, J.: „Study of the hydrodeoxygenation of vegetable oils”, 15th European Biomass Conference & Exhibition. Biomass for Energy, Industry and Climate Protection, Németország, Berlin, 2007. május 7-11., In Proceedings (ISBN 978-88-89407-59-X) 1988-1992.
73. Hancsók, J., Krár, M., Magyar, Sz., Boda, L., Holló, A., Kalló, D.: „Investigation of the production of high cetane number biogasol from pre-hydrogenated vegetable oils over Pt/HZSM-22/Al₂O₃”, Microporous and Mesoporous Materials, 2007, 101(1-2), 148-152.
74. Krár, M., Kasza, T., Tóth, Cs., Hancsók J.: „Investigation of the heterogeneous catalytic transformation of vegetable oil/gas oil blends”, Hungarian Journal of Industrial Chemistry, 2008, 36(1-2), 71-76.
75. Krár, M., Hancsók, J.: „Investigation of the Transformability of Vegetable Oil Containing Gas Oils with Heterogenous Catalyst”, 7th International Colloquium Fuels, Mineral Oil Based and Alternative Fuels, Németország, Stuttgart/Ostfildern, 2009. január 14-15., In Proceedings (ISBN 3-924813-75-2), 507-514.
76. Krár, M., Kovács, S., Boda, L., Leveles, L., Thernes, A., Hancsók, J.: „Növényolajok motorhajtóanyag célú hidrogénezése NiMo/ γ -Al₂O₃ katalizátoron”, Műszaki Kémiai Napok'09, Veszprém, 2009. április 21-23., Kiadvány (ISBN 978-963-9696-68-6), 220-227.

77. Krár, M., Kovács, S., Boda, L., Leveles, L., Thernesz, A., Wáhltné, Horváth, I., Hancsók, J.: „Fuel purpose hydrotreating of vegetable oil on NiMo/ γ -Al₂O₃ catalyst”, Hungarian Journal of Industrial Chemistry, 2009, 37(2), 107-111.
78. Beck, Á., Krár, M., Hancsók, J.: „Fuel purpose application of vegetable oils with high oleic acid content”, 43rd International Petroleum Conference, Szlovákia, Pozsony, 2007. szeptember 24-26. , In Conference CD 9pp
79. Hancsók, J.: „Korszerű motor és sugárhajtómű üzemanyagok III. Alternatív motorhajtóanyagok”, Tankönyv, 2004, Veszprémi Egyetemi Kiadó, Veszprém (ISBN 963 9495 33 6), 438 oldal
80. Canakci, M., Sanli, H.: „Biodiesel production from various feedstocks and their effects on the fuel properties”, Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology, 2008, 35, 431-441.
81. Bajpai, D., Tyagi, V., K.: „Biodiesel: Source, production, composition, properties and its benefits”, Journal of Oleo Science, Vol. 55., No. 10., 2006, 487-502
82. Vasudevan, P.T., Briggs, M.: „Biodiesel production – current state of the art and challenges”, J. Ind. Microbiol. Biotechnol., 2008, 35, 421-430.
83. Demirbas, A.: „Progress and recent trends in biofuels”, Progress in Energy and Combustion Science, 2007, 33, 1-18
84. Demirbas, A.: „Importance of biodiesel as transportation fuel”, Energy Policy, 2007, 35, 4661-4670.
85. Parsons, G., M.: „Biodiesel and Engine Lubrication”, Chevron, Global Lubricants, 2007
86. Dantas, M.B: „Characterization and Kinetic Compensation Effect of Corn Biodiesel,, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2007, 87(3), 847–851.
87. Reidy, S.: „Biodiesel’s current and future technologies”, Biofuels Business, 2008. január-február, 50-54.
88. <http://www.soystats.com/2009/Default-frames.htm>
89. Hancsók, J., Kovács, F.: „A Biodízel”, tanulmány, BME OMIKK Környezetvédelmi Füzetek, (ISBN 963 593 473 4), Budapest, 2002. január, 56 oldal.
90. Meher, L.C., Vidya Sagar, D., Naik, S.N.: „Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review”, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2006, 10, 248-268.
91. NREL: „Biodiesel Handling and Use Guide: Fourth Edition (Revised)”, NREL/TP-540-43672, 2009, 56 oldal
92. Hancsók, J., Krár, M., Baladincz, J., Vuk, T.: „Dízelgázolajok bioeredetű komponensei. Zsírsav-metil-észterek”, Magyar Kémikusok Lapja, 2006, 61(7), 228-235.
93. Knothe, G., Van Gerpen, J., Krah, J.: „The Biodiesel Handbook”, The American Oil Chemists' Society Publishing, Champaign, USA, (ISBN: 978-1893997790), 2005, 303 oldal
94. Al-Zuhamir, S.: „Production of biodiesel: possibilities and challenges”, Biofuels Bioproducts & Biorefining, 2007, Vol. 1., 57-66.

95. Shahid, E.M., Jamal, Y.: „A review of biodiesel as vehicular fuel”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2007, doi:10.1016/j.rser.2007.06.001
96. Sharma, Y.C., Singh, B., Upadhyay, S.N.: „Advancements in development and characterization of biodiesel: A review”, *Fuel*, 2008, 87, 2355-2373.
97. Demirbas, A.: „Biodiesel – A Realistic Fuel Alternative for Diesel Engines”, Springer, (ISBN 978-1-84628-994-1), 2008, 208 oldal
98. Altiparmak, D., Keskin, A., Koca, A., Gürü, M.: „Alternative fuel properties of tall oil fatty acid methyl ester–diesel fuel blends”, *Bioresource Technology*, 2007, 98, 241–246.
99. Di Nicola, G., Pacetti, M., Polonara, F., Santori, G., Stryjek, R.: „Development and optimization of a method for analyzing biodiesel mixtures with non-aqueous reversed phase liquid chromatography”, *Journal of Chromatography A*, 2008, 1190, 120-126.
100. Mittelbach, M., Remschmidt, C.: „Biodiesel the comprehensive handbook”, Martin Mittelbach Publisher, Graz, (ISBN: 3-200-00249-2), 2004, 332 oldal
101. Ma, F., Hanna, M.A.: „Biodiesel production: a review”, *Bioresource Technology*, 1999, 70, 1-15.
102. Kovács, F., Hancsók, J.: „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., Proceedings (ISBN 88-89407-04-2), Volume II., 1577-1580.
103. Kovács, F., Hancsók, J., Krár, M., Nagy, G., Neményi, M.: „Enzymatic transesterification of high quality sunflower oils”, 14th European Biomass Conference & Exhibition. Biomass for Energy, Industry and Climate Protection, Párizs, 2005. október 17-21., In Proceeding, (ISBN 88-89407-07-7), 1415-1418.
104. Kovács, S., Krár, M., Beck, Á., Hancsók, J.: „Enzymatic transesterification of used frying oils”, 15th European Biomass Conference & Exhibition. Biomass for Energy, Industry and Climate Protection, Németország, Berlin, 2007. május 7-11. In Proceedings (ISBN 978-88-89407-59-X) 1747-1750.
105. Kovács, S., Krár, M., Hancsók, J.: „Növényolaj-zsírsav-metil-észterek környezetbarát előállítás”, *Olaj Szappan Kozmetika*, 2008, 57(1), 1-6.
106. Hillion, G., Delfort, B., le Penne, D., Bournay, L., Chodorge, J. A.: „Biodiesel production by continuous process using a heterogeneous catalyst”, *Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.* 2003, 48(2), 636-638.
107. Carraretto, C., Macor, A., Mirandola, A., Stoppato, S., Tonon, S.: „Biodiesel as alternative fuel: Experimental analysis and energetic evaluations”, *Energy*, 2004, 29, 2195–2211.
108. Clarke, L.J., Groves, A.P., Crawshaw, E.H.: „Introduction of Bio fuels into Gasoline and Diesel”, *Fuels* 2003, 4th International Colloquium, Technische Akademie Esslingen, 2003. január 15-16.
109. Strong, C., Erickson, C., Shukla, D.: „Evaluation of Biodiesel Fuel: A Literature Review”, Final Report, 2004. január, National Technical Information Service, Springfield, VA 21161
110. Demirbas, A.: „Relationships derived from physical properties of vegetable oil and biodiesel fuels”, *Fuel*, 2008, 87, 1743-1748.

111. Wyatt, W.T. és mtsai: „Fuel Properties and Nitrogen Oxide Emission Levels of Biodiesel Produced from Animal Fats”, *Journal of American Oil Chemists’ Society*, 2005, 82(8), 585-591.
112. Dzida, M., Prusakiewicz, P.: „The effect of temperature and pressure on the physicochemical properties of petroleum diesel oil and biodiesel fuel”, *Fuel*, 2008, 87, 1941-1948.
113. Knothe, G., Steidley, K.,R.: „Kinematic viscosity of biodiesel components (fatty acid alkyl esters) and related compounds at low temperatures”, *Fuel* 86, 2007, 2560-2567.
114. Baker, D.: „BioDiesel – A role for SAE”, SAE Motor Vehicle Council, 2006
115. Blume, A.M., Hearn, A.K.: „The evolution of biodiesel”, *Biofuels*, 2007, 20-23.
116. Al-Zuhair, S.: „Production of biodiesel: possibilities and challenges”, *Biofuels Bioproducts & Biorefining*, 2007, 1, 57-66.
117. Hu, J., Du, Z., Li, C., Min, E.: „Study on the lubrication properties of biodiesel as fuel lubricity enhancers”, *Fuel*, 2005, 84, 1601-1606.
118. Castro, M.P.P.: „Thermal properties measurements in biodiesel oils using photothermal techniques”, *Chemical Physics Letters*, 2005, 411, 18-22.
119. Benjumea, P., Agudelo, J., Agudelo, A.: „Basic properties of palm oil biodiesel–diesel blends”, *Fuel*, 2008, 87, 2069-2075.
120. Kegl, B.: „Biodiesel usage at low temperature”, *Fuel*, 2008, 87, 1306-1317.
121. Dunn, R.O.: „Effect of Temperature on the Oil Stability Index (OSI) of Biodiesel”, *Energy & Fuels*, 2008, 22, 657-662.
122. Alptekin, E., Canakci, M.: „Determination of the density and the viscosities of biodiesel–diesel fuel blends”, *Renewable Energy*, 2008, doi:10.1016/j.renene.2008.02.020
123. Nelson, R.: „Biodiesel – A renewable fuel to meet today’s and tomorrow’s energy needs in a clean and sustainable manner”, *Advancing the Choice of Renewable Fuel E85 / Biodiesel Workshop*, Austin, 2005. január 20.
124. Albuquerque, M.C.G.: „Properties of biodiesel oils formulated using different biomass sources and their blends”, *Renewable Energy*, 2008, doi:10.1016/j.renene.2008.07.006
125. Jech, M., Wopelka, T., Franek, F.: „Impact of Bio-Diesel on Wear Behaviour of Piston Ring and Cylinder Liner – Investigation in Model Tribometer”, *7th International Colloquium Fuels 2009*, 2009 Január 14 - 15, Stuttgart/Ostfildern, in *Proceedings* 407-409, ISBN 3-924813-75-2
126. Leung, D., Y. C., Koo, B., C., P., Guo, Y.: „Degradation of biodiesel under different storage conditions”, *Bioresource Technology* 97, 2006, 250-256.
127. Haupt, J., Bockey, D.: „Biodiesel Fuels Between Acceptance and Quality”, *5th International Colloquium Fuels*, Esslingen, 2005. január 12-13.
128. <http://www.biodiesel.org/resources/oems/default.aspxg>
129. http://www.acea.be/index.php/files/worldwide_fuel_charter_september_2006

130. http://www.acea.be/index.php/files/worldwide_fuel_charter_2012
131. http://www.acea.be/index.php/files/b100_biodiesel_guidelines
132. Frankel, E., N.: „Lipid oxidation”, The Oily Press, Dundee, Scotland, 1998.
133. Knothe, G.: „Some aspects of biodiesel oxidative stability”, Fuel Processing Technology, Vol. 88, 2007, 669-677.
134. Knothe, G.: „Dependence of biodiesel properties on the structure of fatty acid alkyl esters”, Fuel Processing Technology, 86, 2005, 1059-1070.
135. Knothe, G., Steidley, K., R.: „Kinematic viscosity of biodiesel fuel components and related compounds. Influence of compound structure and comparison to petrodiesel fuel components”, Fuel 84, 2005, 1059-1065
136. Falk, O., Meyer-Pittroff, M.: „The effect of fatty acid composition on biodiesel oxidative stability”, Eur. J. Lipid Sci. Technol. 106 (2004) 837-843
137. Park, J-Y., Kim, D-K., Lee, J-P., Park, S-C., Kim, Y-J., Lee, J-S.: „Blending effects of biodiesels on oxidation stability and low temperature flow properties”, Bioresource Technology, 2008, 99, 1196-1203.
138. Araújo, S. V., Rocha, B. S., Luna, F. M. T., Rola Jr., E. M., Azevedo, D. C. S., Cavalcante Jr., C. L.: “FTIR assessment of the oxidation process of castor oil FAME submitted to PetroOXY and Rancimat methods”, Fuel Processing Technology 92 (2011) 1152–1155.
139. Fang, H. L., McCormick, R. L.: “Spectroscopic Study of Biodiesel Degradation Pathways”, Powertrain & Fluid Systems Conference and Exhibition, October, 2006
140. Conceição, M.M., Fernandes Jr., V.J., Araújo, A.S., Farias, M.F., Santos, I.M.G., Souza, A.G.: “Thermal and oxidative degradation of castor oil biodiesel”, Energy & Fuels 21 (2007) 1522–1527.
141. de Lira, L. F. B., Albuquerque, M. S., Pacheco, J. G. A., Fonseca, T. M., Cavalcanti, E. H. S., Stragevitch, L., Pimentel, M. F.: „Infrared spectroscopy and multivariate calibration to monitor stability quality parameters of biodiesel”, Microchemical Journal 96 (2010) 126–131.
142. Furlan, P. J., Wetzel, P., Johnson, S., Wedin, J., Och, A.: „Investigating the Oxidation of Biodiesel From Used Vegetable Oil by FTIR Spectroscopy: Used Vegetable Oil Biodiesel Oxidation Study by FTIR”, Spectroscopy Letters, Volume 43, Issue 7-8, 2010
143. Xin, J., Imahara, H., Saka, S.: „Oxidation stability of biodiesel fuel as prepared by supercritical methanol”, Fuel, 2008, 87, 1807-1813.
144. Dunn, R.O.: „Effect of the antioxidants on the oxidative stability of methyl soyate (biodiesel)”, Fuel Processing Technology, 2005, 86, 1071-1085.
145. Dunn, R., O.: „Effect of oxidation under accelerated conditions on fuel properties of methyl soyate (biodiesel)”, JAOCS, Vol. 79., No. 9., 2002
146. Yung Chee Liang, Choo Yuen May, Cheng Sit Foon, Ma Ah Ngan, Chuah Cheng Hock, Yusof Basiron: „The effect of natural and synthetic antioxidants on the oxidative stability of palm diesel”, Fuel 85, 2006, 867–870

147. Loh, S-K., Chew, S-M., Choo, Y-M.: „Oxidative Stability and Storage Behavior of Fatty Acid Methyl Esters Derived from Used Palm Oil”, *Journal of American Oil Chemists’ Society*, 2006, 83(11), 947-952.
148. Bondioli, P., Gasparoli, A., Lanzani, A., Fedeli, E., Veronese, S., Sala, M.: „Storage Stability of Biodiesel”, *JAOCs*, Vol. 72., no. 6., 1995
149. Bondioli, P., Gasparoli, A., Della Bella, L., Tagliabue, S.: „Evaluation of biodiesel storage stability using reference methods”, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 104 (2002) 777-784
150. Bondioli, P., Gasparoli, A., della Bella, L., Tagliabue, S., Lacoste, F., Lagardere, L.: „The prediction of biodiesel storage stability. Proposal for a quick test”, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 106 (2004) 822-830.
151. Bouaid, A., Martinez, M., Aracil, J.: „Long storage stability of biodiesel from vegetable and used frying oils”, *Fuel*, 2007, 86, 2596-2602.
152. Beck, Á., Pölcsmann, Gy., Hancsók, J.: „Investigation of thermal-, oxidation- and storage stability of biodiesel containing diesel fuel”, *World Bioenergy 2008 Conference & Exhibition, Svédország, Jönköping*, 2008. május 27-29., In *Proceedings of Poster Session*, 212-215.
153. „Quantification and Improvement of the Long Term Storage Stability of Biodiesel and Biodiesel Blends”, *National Biodiesel Board*, 1997
154. Kinast, J.A.: „Production of Biodiesels from Multiple Feedstocks and Properties of Biodiesels and Biodiesel/Diesel Blends”, *Final Report, National Renewable Energy Laboratory*, 2003. március
155. Knothe, G.: „Structure indices in FA chemistry. How relevant is the iodine value?”, *JAOCs*, Vol. 79., 2002, 847-854.
156. Kľofutar, B., Golob, J.: „Microorganisms in Diesel and in Biodiesel Fuels”, *Acta Chim. Slov.*, 2007, 54, 744-748
157. „Biodiesel Handling and Use Guidelines”, *US Department of Energy*, 3. kiadás, 2006. szeptember
158. Zhang, X., Peterson, C., Reece, D., Haws, R., Moller, G.: „Biodegradability of biodiesel in the aquatic environment”, *Transactions of the ASAE* 41, 1998, 1423–1430.
159. Pasqualino, J.C., Montané, D., Salvado, J.: „Synergic effects of biodiesel in the biodegradability of fossil-derived fuels”, *Biomass and Bioenergy*, 2006, 30, 874-879.
160. Mudge, S., F., Pereira, G.: „Stimulating the biodegradation of crude oil with biodiesel – Preliminary results”, 1999, *Spill Science & Technology Bulletin*, Vol. 5., No. 5/6, 353-355.
161. Ejim, C., E., Fleck, B, A., Amirfazil, A.: „Analytical study for atomization of biodiesel and their blends in a typical injector: Surface tension and viscosity effects”, *Fuel* 86 (2007) 1534-1544.
162. Knothe G., „Lubricity of Components of Biodiesel and Petrodiesel. The Origins of Biodiesel Lubricity”, *Energy & Fuel* 2005, 19(3), 1192-1200.
163. Joshi, R., M., Pegg, M., J.: „Flow properties of biodiesel fuel blends at low temperatures”, *Fuel* 86 (2007) 143-151.

164. Knothe, G.: „Analyzing Biodiesel: Standards and Other Methods”, Journal of American Oil Chemists’ Society, 2006, 83(10), 823-833.
165. McCormick, R.L.: „Oxidation Stability of Biodiesel and Biodiesel Blends”, ASTM Meeting, Toronto, Kanada, 2006. június
166. „Stability of Biodiesel – Used as a fuel for diesel engines and heating systems”, Presentation of the BIOSTAB project results, Graz, 2003. július 3.
167. Bondioli, P.: „Biodiesel stability under commercial storage conditions over one year”, European Journal of Lipid Science and Technology, 2003, 105, 735-741.
168. Kinast, J.A.: „Production of Biodiesels from Multiple Feedstocks and Properties of Biodiesels and Biodiesel/Diesel Blends”, Final Report, National Renewable Energy Laboratory, 2003. március
169. Paligová, J., Joriková, L., Cvengros, J.: „Study of FAME stability”, 43rd International Petroleum Conference, Pozsony, 2007. szeptember 24-26.
170. „Quantification and Improvement of the Long Term Storage Stability of Biodiesel and Biodiesel Blends”, National Biodiesel Board, 1997
171. Bessee, G.B.; Fey, J.P.: „Compatibility of Elastomers and Metals in Biodiesel Fuel Blends”, SAE Paper, 971690, 1997
172. McCormick, R.L., Alleman, T.L., Ratcliff, M., Moens, L., Lawrence, R.: „Survey of the Quality and Stability of Biodiesel and Biodiesel Blends in the United States in 2004”, National Renewable Energy Laboratory, Technical Report, NREL/TP-540-38836, 2005. okt.
173. Jha, S.K., Fernando, S., Filip To, S.D.: „Flame temperature analysis of biodiesel blends and components”, Fuel, 2008, 87, 1982-1988.
174. Hancsók, J., Nagy, G., Varga, Z., Holló, A.: „Az izoparaffinok jelentősége a kőolajiparban IV. Gázolajok katalitikus paraffinmentesítésének katalizátorai és reakciói”, MOL Szakmai Tudományos Közlemények, 2005, (1), 91-108.
175. Hancsók, J., Magyar, S., Holló, A.: „Importance of isoparaffins in the crude oil refining industry”, Chemical Engineering Transactions, 2007, 11, 41-47.
176. Krár, M., Kovács, S., Kalló, D., Hancsók J.: „Fuel purpose hydrotreating of sunflower oil on CoMo/Al₂O₃ catalyst”, Bioresources Technology, 2010, 101(23), 9287-9293.
177. Krár, M., Kasza, T., Kovács, S., Kalló, D., Hancsók, J.: „Bio gas oils with improved low temperature properties”, Fuel Processing Technology, 2011, 92(5) 886-892.
178. Tóth, Cs., Baladincz, P., Kovács, S., Hancsók, J.: „Producing clean diesel fuel by co-hydrogenation of vegetable oil with gas oil”, Clean Technologies and Environmental Policy, 2011, 13(4) 581-585.
179. Kovács, S., Kasza, T., Thernes, A., Wáhlne Horváth, I., Hancsók, J.: „Fuel production by hydrotreating of triglycerides on NiMo/Al₂O₃/F catalyst”, Chemical Engineering Journal, 2011, 176-177, 237-243.
180. Hancsók, J., Kovács, S., Pölczmann, Gy., Kasza, T.: „Investigation the effect of oxygenic compounds on the isomerization of bioparaffins over Pt/SAPO-11”, Topics in Catalysis, 2011, 54, 1094-1101.

181. Tóth, Cs., Baladincz, P., Hancsók, J.: „Production of biocomponent containing gas oil with the coprocessing of vegetable oil–gas oil mixture”, *Topics in Catalysis*, 2011, 54, 1084–1093.
182. Hancsók, J., Szoboszlai, Zs., Kasza, T., Holló, A., Thernesz, A., Kalló, D.: „Selective desulphurization and denitrogenation of hydrocarbon mixtures rich in olefins”, *Catalysis Today*, 2011, 176(1), 177-181.
183. Hancsók, J., Kasza, T., Kovács, S., Solymosi, P., Holló, A.: „Production of bioparaffins by the catalytic hydrogenation of natural triglycerides”, *Journal of Cleaner Production*, 2012, 34, 76-81.
184. O'Brien, R.D.: „Fats and oils: formulating and processing for application”, Taylor & Francis Group, USA, Florida, Boca Raton, (ISBN-13: 978-4200-6166-6), 2009, 744 oldal
185. Veldsink, J.W., Bouma, M.J., Schöön, N.-H., Beenackers, A.A.C.M.: „Heterogeneous hydrogenation of vegetable oils: A literature review”, *Catalysis Reviews*, 1997, 39(3), 254-318.
186. Mäki-Arvela, P., Kuusisto, J., Mateos Sevilla, E., Simankova, I., Mikkola, J.-P., Myllyoja, J., Salmi, T., Murzin, D.Y.: „Catalytic hydrogenation of linoleic acid to stearic acid over different Pd- and Ru-supported catalysts”, *Applied Catalysis A: General*, 2008, 345, 201-212.
187. da Rocha Filho, G.N., Brodzki, D., Djéga-Mariadassou, G.: „Formation of alkanes, alkylcycloalkanes and alkylbenzenes during the catalytic hydrocracking of vegetable oils”, *Fuel*, 1993, 72(4), 543-549
188. Liu, Y., Sotelo-Boyás, R., Murata, K., Minowa, T., Sakanishi, K.: „Hydrotreatment of Jatropha Oil to Produce Green Diesel over Trifunctional Ni–Mo/SiO₂–Al₂O₃ Catalyst”, *Chemistry Letters*, 2009, 38 (6), 552-553.
189. Donnis, B., Egeberg, R.G., Blom, P., Knudsen, K.G.: „Hydroprocessing of Bio-Oils and Oxygenates to Hydrocarbons. Understanding the Reaction Routes”, *Topics in Catalysis*, 2009, 52, 229-240
190. Huber, G.W., Corma, A.: „Synergies between Bio- and Oli Refineries for the Production of Fuels from Biomass”, *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, 46, 7184-7201
191. Krár, M., Thernesz, A., Tóth, Cs., Kasza, T., Hancsók, J.: „Investigation of catalytic conversion of vegetable oil/gas oil mixtures”, in Halász, I. (Editor) *Silica and Silicates in Modern Catalysis*, Transworld Research Network, India, Kerala (ISBN 978-81-7895-455-4), 435-455.
192. Kubicka, D., Simáček, P., Kolena, J., Lederer, J., Sebor, G.: „Catalytic transformations of vegetable oils into hydrocarbon”, *IPC2007 – 43rd International Petroleum Conference*, Bratislava, Szlovákia, 2007. szeptember 24-26., 7 olda
193. Murzin, D.Y., Kubickova, I., Snare, M., Maki-Arvela, O., Myllyoja, J.: „Method for the manufacture of hydrocarbons”, *US 7,491,858 B2*, 2009. február 17.
194. Snare, M., Kubickova, I., Maki-Arvela, P., Chichova, D., Eranen, K., Murzin, D.Y.: „Catalytic deoxygenation of unsaturated renewable feedstocks for production of diesel fuel hydrocarbons”, *Fuel*, 2008, 87, 933-945

195. Gusmao, J., Brodzki, D., Djéga-Mariadassou, G., Frety, R.: „Utilization of vegetable oils as an alternative source for diesel-type fuel: hydrocracking on reduced Ni/SiO₂ and sulphided Ni-Mo/ γ -Al₂O₃”, *Catalysis Today*, 1989, 5, 533-544.
196. Do, P.T., Chiappero, M., Lobban, L.L., Resasco, D.E.: „Catalytic deoxygenation of methyl-octanoate and methyl-stearate on Pt/Al₂O₃”, *Catalysis Letters*, 2009, 130 (1-2), 9-18.
197. Calemme, V., Peratello, S., Perego, C.: „Hydroisomerization and hydrocracking of long chain n-alkanes on Pt/amorphous SiO₂-Al₂O₃ catalyst”, *Applied Catalysis A: General*, 2000, 190, 207-218
198. Deldari, H. : „Suitable catalysts for hydroisomerization of long-chain normal paraffins”, *Applied Catalysis A: General* 2005, 293, 1-10.
199. Myllyoja, J., Aalto, P., Harlin, E.: „Process for the manufacture of diesel range hydrocarbons”, EP 1741767 A1, 2007. január 10. = Myllyoja, J., Aalto, P., Harlin, E.: „Process for the manufacture of diesel range hydrocarbons”, WO 2007/003708 A1, 2007. január 11.
200. Jakkula, J., Niemi, V., Nikkolen, J., Purola, V.-M., Myllyoja, J., Aalto, P., Lehtonen, J., Alopaeus, V.: „Process for producing a hydrocarbon component of biological origin”, US 2004/0230085 A1, 2004. november 18.
201. Myllyoja, J., Aalto, P., Harlin, E.: „Process for the manufacture of diesel range hydro-carbons”, US 2007/0006523 A1, 2007. január 11.
202. Craig, K.W., Sorevan, W.D.: „Production of hydrocarbons with a relatively high cetane rating”, US 4,992,605, 1991. február 12.
203. Monnier, J., Tourigny, G., Sorevan, W.G., Wong, A., Hogan, H.E., Stumbold, M.: „Conversion of biomass feedstock to diesel fuel additive”, US 5,705,722, 1998. január 6.
204. Marker, T., Ellis, G., Gosling, C.D., Rispoli, G.F., D’Addario, E.N.: „Integrated process of algae cultivation and production of diesel fuel from biorenewable feedstocks”, WO 2009/039333 A1, 2009. március 26.
205. Gergely J., Forstner J., Balai M., Szirmai L., Petro J., Kovács I., Resofszi G., Smid L., Auer J., Baladincz J., Szalmásné Pécsvári G., Tóth L., Kubovicsné Stotz K., Kun J., Kántor L., Czágler I., Lövei J., Tóth E., Lefkánics Gy., Tátrai E., Pálné Borbély G., Rosenbergné Mihályi M., Beyer H., Hancsók J.: „Szelektív hidroizomerizáló katalizátor, eljárás előállítására és eljárás szénhidrogének szelektív hidroizomerizálására.”, Hung. Pat. 225 912 (2001)
206. Thernesz, A., Boda, L., Petró, J., Leveles, L., Wáhlne Horváth, I., Szalmásné Pécsvári, G., Kelemen, B., Vuk, T., Rácz, L., Holló, A., Szerencsés, Z., Kovács, F., Kovács, I., Tolvajné Németh, K., Arányi, L., Stéger, Cs., Valyon, J., Onyestyák, Gy., Hancsók, J., Krár, M., Nagy, G., Varga, Z.: „Belsőégésű motoroknál használható hajtóanyagok és hajtóanyag-adalékok, valamint eljárás ezek előállítására”, P0900623 sz. magyar szabadalmi bejelentés, 2010
207. Thernesz, A., Boda, L., Petró, J., Leveles, L., Wáhlne Horváth, I., Szalmásné Pécsvári, G., Kelemen, B., Vuk, T., Rácz, L., Holló, A., Szerencsés, Z., Kovács, F., Kovács, I., Tolvajné Németh, K., Arányi, L., Stéger, Cs., Valyon, J., Onyestyák, Gy., Hancsók, J., Krár, M., Nagy, G., Varga, Z.: „Fuel and fuel additives capable for use for international combustion engines and process for the production of thereof”, EP

- 10179216.6, (2010) (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LI, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR)
208. Beck, Á., Hancsók, J., Krár, M.: „Application of sunflower oils with high oleic acid content and their derivatives as fuels for diesel engines”, The 8th International Conference on Chemical and Process Engineering, Olaszország, Nápoly, Ischia, 2007. június 24-27.; Chemical Engineering Transactions, 2007, 11, 893-898.
209. Hancsók, J., Bartha, L., Baladincz, J., Kocsis, Z.: „Relationships Between the Properties of PIB-Succinic Anhydrides and Their Additive Derivatives”, Lubrication Science, 1999, 11(3), 297-310.
210. Beck, A., Pölcsmann, Gy., Hancsók, J.: „Improving the compatibility of multifunctional detergent-dispersant additives”, 17th International Colloquium Tribology, Stuttgart/Ostfildern, 19-21 January 2010, Book of Synopsis 53., In Proceedings 4 pp
211. Beck, Á., Bubálik, M., Hancsók, J.: „Development of multifunctional detergent-dispersant additives based on fatty acid methyl ester for diesel and biodiesel fuel”, Biodiesel- Quality, Emissions and By-Products, Chapter 10, ISBN 978-953-307-784-0, 2011, pp. 153-170.
212. Beck, Á., Pölcsmann, Gy., Kovács, S., Hancsók, J.: „Investigation of the effect of detergent-dispersant additives on the oxidative stability of biodiesel, diesel fuel and their blends”, Bioresource Technology, Közlésre beküldve
213. M. Bubálik, Á. Beck, J. Baladincz, J. Hancsók: „Development of deposit control additives for Diesel fuel”, Petroleum and Coal, 51 (3), 158-166.
214. Hancsók, J.; Bubálik, M.; Beck, Á.: „Development of multifunctional additives based on vegetal oils for high quality diesel and biodiesel”, European Congress of Chemical Engineering – 6, Dánia, Koppenhága, 2007. szeptember 16-21., In ECCE-6 Book of Abstracts Vol(1), 345-346., In Conference CD 11pp
215. Beck, Á., Bubálik, M., Hancsók, J.: „Development of multifunctional additives based on vegetable oils, vegetable oil derivatives and/or used frying oils for high quality engine oils”, 16th European Biomass Conference & Exhibition, Spanyolország, Valencia, 2008. június 2-6. In Proceedings (ISBN 978-88-89407-58-1), 2042-2046.
216. Beck, Á., Krár, M., Hancsók, J.: „Nagy olajsavtartalmú napraforgóolajok és származékaik felhasználása Diesel-motorok hajtóanyagaként”, Műszaki Kémiai Napok '07, Veszprém, 2007. április 25-27., Kiadvány, (ISBN 978-963-9696-15-0), 39-42.
217. Beck, Á., Bubálik, M., Hancsók, J.: „Dízelgázolaj-adalékok detergens-diszpergens tulajdonságainak vizsgálata motorkísérletekkel”, Műszaki Kémiai Napok'09, Veszprém, 2009. április 21-23., Kiadvány (ISBN978-963-9696-68-6), 52-57.

MELLÉKLET

M1.

Dízelgázolajokkal szemben támasztott követelmények és vizsgálati módszerek (MSZ EN 590:2009+A1:2010)

Jellemzők	Határértékek		Vizsgálati módszer
	legalább	legfeljebb	
Cetánszám	51,0	-	MSZ EN 15195
Cetánindex	46,0	-	MSZ EN ISO 4264
Sűrűség 15°C-on, kg/m ³	820,0	845,0	MSZ EN ISO 3675
Többgyűrűs aromás szénhidrogének, %	-	8	MSZ EN 12916
Kéntartalom, mg/kg	-	10,0	MSZ EN ISO 20846
Lobbanáspont, °C	55	-	MSZ EN ISO 2719
Kokszosodási maradék, (10%-os lepárlási maradékból), %	-	0,30	MSZ EN ISO 10370
Hamutartalom, %	-	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
Zsírsav-metil-észter-tartalom, (v/v)%	-	7,0	MSZ EN 14078
Oxidációs stabilitás, g/m ³ h	-	25	MSZ EN ISO 12205
	20	-	MSZ EN 15751
Kenőképeség, a korrigált kopási bemarkódás átmérője (wsd 1,4) 60°C, mm	-	460	MSZ EN ISO 12156-1
Kinematikai viszkozitás 40°C-on, mm ² /s	2,00	4,50	MSZ EN ISO 3104
Desztilláció, 95% (v/v) átdestillált hőmérséklete, °C	-	360	MSZ EN ISO 3405

M2.

Dízelgázolajok adalékai

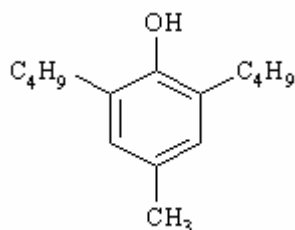
Adalékok	Teljesítmény kritériumok (követelmények)	Vegyülettípus	Javasolt adalék- koncentráció, mg/kg	Hiv.
Cetánszám- növelők (gyulladásjavítók)	Cetánszám növelése, gyulladásra való hajlam növelése (könnyebb hidegindítás, kisebb emisszió, zaj, hajtóanyag-fogyasztás, nagyobb motorélettartam)	2-etil-hexil-nitrát, (szerves peroxidok)	100-300	[12 - 17]
Égésjavítók (füstcsökkentők)	Csökkentett emisszió (hozzájárulás a részecskék elégéséhez)	Vas-karbonilok, dialkil-karbonátok; laktonok, éterek, észterek, dimetoxi- metán, cink-oxid és szerves peroxid vagy hidroperoxid	10-30	[18 - 20]
Detergens- diszpergens	Tisztító és tisztántartó adalékok, lerakódások megakadályozása, illetőleg szabályozása az üzemanyag-ellátó és - adagoló rendszerben; motoralkatrészek tisztántartása; hajtóanyag-fogyasztás és CO ₂ -kibocsátás csökkentése	Aminok, imidazolinok, amidok, zsírsav-szukcinimidek, Mannich-bázisok, polialkilén- szukcinimidek	30-330	[21, 22]
Oxidációgátlók	Gyantaképződés elkerülése, lerakódás- gátlás, tárolási stabilitás növelése	4-metil-2,6-di-tercier- butil-fenol, aromás diaminok, tercier- primer-aminok	5-30	[23 - 27]
Korrózió- és rozsdagátlók	Korrózió és rozsdásodás megakadályozása (pl. hajtóanyag ellátó- rendszer)	Alkil- vagy polialkil- borostyánkősavak, dimersavak amin-sók	10-20	[28 - 30]
Fém- dezaktivátorok	Oxidáló katalizátorként ható fémnyomok aktivitásának csökkentése, megszüntetés; tárolási stabilitás növelése; elsősorban a rézionok katalitikus hatásának csökkentése	N,N'-diszalicilidén- 1,2-propán-diamin	5-20	[1, 11]
Zavarosodás- gátlók (demulgeátorok)	Víz vagy egyéb oldhatatlan komponensek által okozott zavarosság kialakulásának megelőzése, megakadályozása, illetőleg megszüntetés	Alkil- vagy dialkil- szulfoszukcinátok, alkilfenil-polioxi- glikol-éterek	10-20	[1, 11, 31]
Kenőképeség- javítók	Kis kéntartalmú és csökkentett végforráspontú gázolajok esetén a kenőképeség növelése (adagoló szivattyúk)	Telítetlen karbonsavak keverékei vagy észterei	25-100	[32, 33 - 39]
Zavarosodáspont- csökkentők	Paraffinkiválás kezdeti hőmérsékletének csökkentése	Olefin-észter kopolimerek	150-500	[40, 41]
Dermedéspont- csökkentők	Dermedéspont csökkentése	Etilén-vinil-acetát kopolimerek	75-350	[42, 43]
Hidegfolyás-, hidegsűrhetőség- javítók	Jó hidegfolyási viselkedés biztosítása	Polimetakrilátok, a poliakrilátok, α- olefin-kopolimerek, maleinsavanhidrid- olefinkopolimerek, mono- és dikarbonsavak észterei	150-500	[44 - 49]

M2. folytatása
Dízelgázolajok adalékai

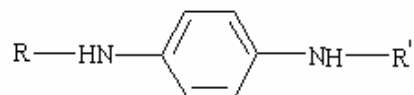
Adalékok	Teljesítmény kritériumok (követelmények)	Vegyülettípus	Javasolt adalék- koncentráció, mg/kg	Hiv.
Paraffin- diszpergátorok	Paraffin-kiülepedés megakadályozása (gépjármű üzemeltethetőségének biztosítása)	Akil-aril-amidok, maleinsavanhidrid- olefin kopolimerek észterei, amidjai,	100-200	[50 - 53]
Hajtóanyag fogyasztást csökkentők	Kisebbs hajtóanyag fogyasztás	N,N'- bisz(hidroxialkil)- alkil-aminok, poliizobutilén	50-100	[1, 11]
Jegesedésgátlók	Jégkristályok kialakulásának (eltömődéseknek) megakadályozása	Glikoléterek	2-10	
Biocidok	Mikroorganizmusok elszaporodásának gátlása és a baktériumok által okozott minőségromlás akadályozása	N,N'—metilén-bisz-5- metiloxaazolidin	1-10	
Habzágsgátlók	Habképződés megakadályozása tankoláskor	Poli(metil-sziloxán), szilícium-poliéter kopolimerek,	1-5	[1, 11]
Sztatikus feltöltődést gátlók	Vezetőképesség növelése	Kvaterner ammóniumsók, fémnaftenátok, α -olefin- maleinsavanhidrid kopolimereknek polialkilén- poliaminokkal, aril- aminokkal képezett sói	2-10	[1, 11]
Leégetés-javítók	Részecskeszűrőn levő koromleégetés gyulladás hőmérsékletének csökkentése	Ferrocén	5-20	[54 - 57]
Szagcsökkentők, szagosítók	A jellegzetes kellemetlen szagok elnyomása, közömbösítése		5-10	[1, 11]
Áramlásjavítók	Súrlódás csökkentő hatásukkal növelik a csővezetékben időegység alatt átáramló hajtóanyag mennyiségét	Aifás-amidok, - észterek	10-50	[1, 58]
Színezékek	Minőség megkülönböztetése	Azovegyületek	5-10	[11, 58]

M3.**Néhány oxidációgátló adalék szerkezete**

Sztérikusan gátolt alkil-fenol:
4-metil-2,6-di-tercier-butil-fenol



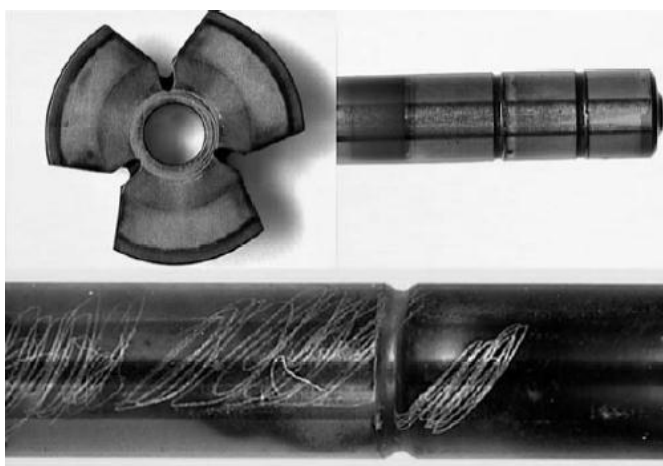
Aromás diamin:



R és R' azonos vagy különböző szénatomszámú alkilcsoport (pl. sec.-butil-, izopropil-, 1,4-dimetil-pentil-, 1-metil-pentil-amin)

M4.

Armatúralemez, szelepszár és fúvókatú szerves lerakódásokkal. A karcolásokat az elemzéshez alkalmazott mintavételi tű okozta.

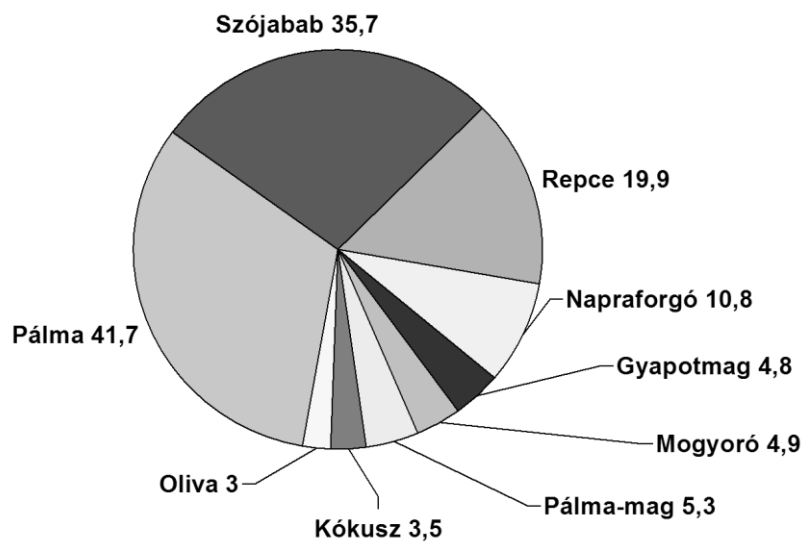


M5.

Néhány olaj jellemző zsírsavösszetétele

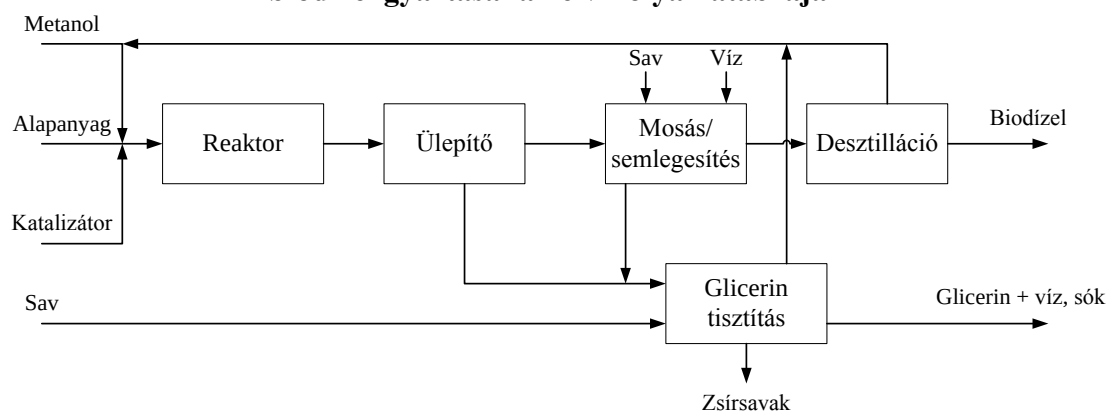
Alapanyag	Zsírsavösszetétel, %							
	C12:0	C14:0	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C22:0
Babasszu	44-45	15-17	56-9	3-6	12-16	1-3		
Kanola			4-5	1-2	55-63	20-31	9-10	1-2
Kókusz	44-51	13-19	8-11	1-3	5-8	1-3		
Kukorica			7-13	2-3	31-43	39-52	1	
Gyapotmag		1-2	22-24	2,6-5	19	50-53		
Lenmag			6	3-4	13-37	5-23	26-60	
Oliva		1	7-18	1-3	56-85	4-19		
Pálma		1-2	32-46	4-6	37-53	6-12		
Mogyoró		1	6-13	2-6	37-61	13-41		
Repce		2	1-5	1-4	13-38	10-22	1-10	40-64
Pórsáfrány			6-7	2-29	10-14	75-81		
Pórsáfrány (nagy olajsav-tartalmú)			4-8	2-8	74-79	11-19		
Szezám			7-9	6-8	35-46	35-48		
Szója			2-11	2-6	22-31	49-53	2-11	
Napraforgó			4-6	1-6	14-43	44-69		
Faggyú (marha)		3-6	25-37	14-29	26-50	1-3		

M6.

A világ növényolaj előállításának megoszlása (2009, 10⁶ t)

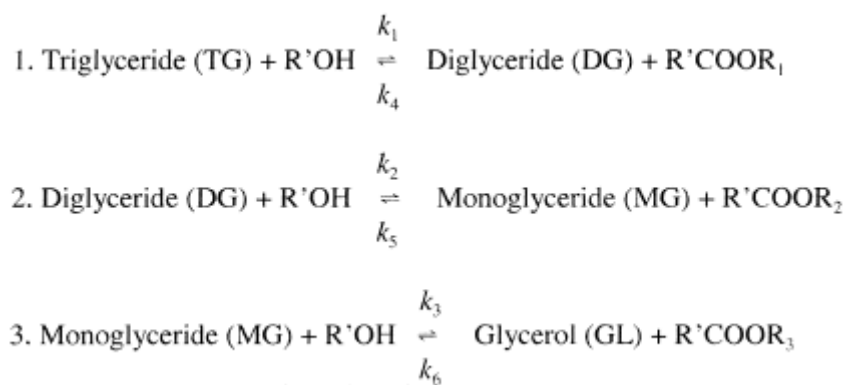
M7.

A biodízel gyártásának elvi folyamatábrája

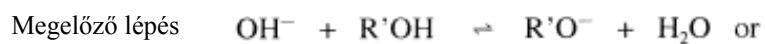


M8.

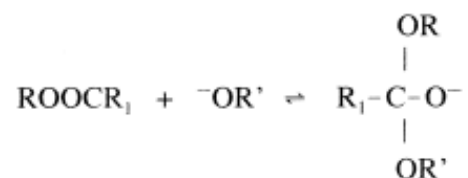
A biodízel gyártása során lejátszódó reakciók



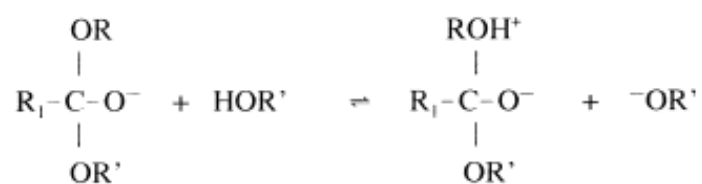
M9.

A biodízelgyártás reakció-mechanizmusa

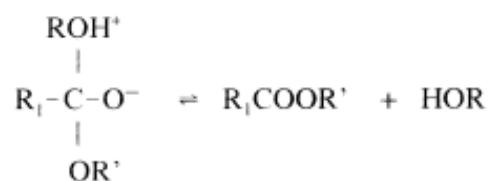
1. lépés



2. lépés



3. lépés



ahol R-OH diglicerid, R₂ hosszú szénláncú alkil-csoport, R' rövid szénláncú alkil-csoport

M10.**Dízelgázolajok és biodízelek legfontosabb alkalmazástechnikai jellemzői**

Tulajdonság	Dízelgázolajok	Biodízelek
Sűrűség, kg/m ³	820-860	860-886
Kinematikai viszkozitás 40°C-on, mm ² /s	2,0 – 4,5	3,6-5,7
Zavarosodási pont, °C	-25 (-) -10	-4 (-) +15
Cetánszám	40-54	49-65
Égéshő, MJ/kg	43 – 45,6	36,9 – 40,6
Kéntartalom, mg/kg	<10	<10
Nitrogéntartalom, mg/kg	10-30	20-70
Összes aromástartalom, %	28-38	0
Telített zsírsavtartalom, %	-	4-47
Telítetlen zsírsavtartalom, %	-	53-96
Hamutartalom, %	-	0,002 -0,036
Jódszám, g I ₂ /100 g	0	46-156
Savszám, mg KOH/g	-	0,33-0,49
Conradson kokszolási maradék, %	0,01	0,18-0,75
Észtertartalom, %	-	98,7-98,9
Szabad glicerín-tartalom, %	-	0-0,2
CFPP, °C	-20 (-) -10	-4 (-) +12
Lobbanáspont, °C	55-72	117-185
Kenőképesség (HFRR), µm	300-600	<300

M11.**Biodízelekkel szemben támasztott követelmények és vizsgálati módszerek****(EN 14214:2009)**

Jellemzők	Határértékek	Vizsgálati módszer
Észtertartalom, %	legalább 96,5	EN 14103
Sűrűség 15 °C-on, kg/m ³	860-900	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Kinematikai viszkozitás 40 °C-on, mm ² /s	3,5-5,0	EN ISO 3104 ISO 3105
Lobbanáspont, °C	legalább 120	EN ISO 3679
Kéntartalom, mg/kg	legfeljebb 10	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Kokszolási maradék, %	legfeljebb 0,3	EN ISO 10370
Cetánszám	legalább 51	EN ISO 5165
Szulfáthamu, %	max 0,02	ISO 3987
Víztartalom, mg/kg	legfeljebb 500	EN ISO 12937
Összes szennyeződés, mg/kg	legfeljebb 24	EN 12662
Rézlemez korrózió, osztály	1.	EN ISO 2160
Oxidációs stabilitás, h	legalább 6,0	EN 14112
Savszám, mg KOH/g	legfeljebb 0,5	EN 14104
Jódszám, g I ₂ /100 g	legfeljebb 120	EN 14111
Linolénsav tartalom, %	legfeljebb 12	EN 14103
Metanol tartalom, %	legfeljebb 0,2	EN 14110
Monoglicerid tartalom, %	legfeljebb 0,8	EN 14105
Diglicerid tartalom, %	legfeljebb 0,2	EN 14105
Triglicerid tartalom, %	legfeljebb 0,2	EN 14105
Szabad glicerín tartalom, %	legfeljebb 0,02	EN 14105
Összes glicerintartalom, %	legfeljebb 0,25	EN 14105
Alkáli-fém-tartalom, mg/kg	legfeljebb 5	EN 14108 EN 14109
Alkáli-földfém-tartalom, mg/kg	legfeljebb 5	EN 14538
Foszfortartalom, mg/kg	legfeljebb 10	EN 14107

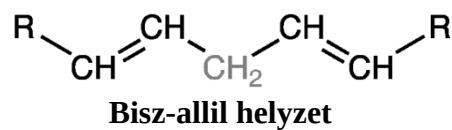
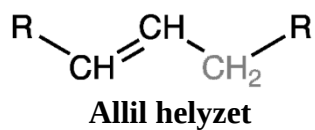
M12.

A biodízelek nem megfelelő minőségi jellemzőinek lehetséges okai és következményei

Minőségi jellemző	Határérték nem megfelelőségének oka; a keletkező vegyületek	Gépjármű működésére gyakorolt hatás
Észter tartalom	elreagálatlan komponensek vagy egyéb külső szennyeződés	szűrőeltömődés, lerakódások
Linolénsav-metil-észter tartalom	savak vagy oldhatatlan vegyületek	szűrőeltömődés, lerakódások
Oxidációs stabilitás	az észter oxidációja, polimerizáció, gyantásodás peroxidok, savak, polimerek képződnek	lerakódás az üzemanyagpumpában és az injektorban, szűrőeltömődés
Jódszám	polimerek	szűrőeltömődés, lerakódások
Savszám	katalizátor nem teljes mértékű eltávolítása, oxidáció	korrozio
Metanol-tartalom	a gyártási eljárás során maradhat a biodízelben	lobbanáspont csökkenés, kenőkéesség csökkenés, injektor korrozioja, motorhajtóanyag ellátó rendszer károsodása
monogliceridek	nem teljes átalakulás	injektor lerakódások
digliceridek	nem teljes átalakulás	szűrőeltömődés
trigliceridek	reagálatlan olajok/zsírok	szűrőeltömődés, lerakódások
Glicerín tartalom	gyártás során nem megfelelő szeparálás és mosás	tartály alján gyűlik össze, az injektoron koks- és egyéb lerakódásokat képez
Sűrűség	szennyeződések, metanol jelenléte	
Kinematikai viszkozitás	nagyban függ az előállítás alapanyagától	kedvezőtlen porlasztás
Lobbanáspont	gyártás során maradó metanol	
Cetánszám	alapanyagfüggő	nehéz indíthatóság, kiegyensúlyozatlan működés
Víz tartalom	utótisztítás nem megfelelősége, helytelen tárolás	oxidáció, korrozio, mikrobiológiai szennyeződés
Összes szennyeződés	nem megfelelő tisztítás	szűrőeltömődés, injektor lerakódások
Hamu, szulfáthamu	fém vagy szervesetlen szennyeződés jelenléte: abrazív szilárd anyagok, oldható fémsók, biodízel gyártás során maradt katalizátor	szűrőeltömődés, injektor lerakódások, részecskeszűrők (DPF) hatékonyságának csökkentése
Kokszolási maradék	nem megfelelő tisztítás	részecske kibocsátás
Foszfortartalom	foszfortartalmú műtrágyák, használt sütőolajok, semlegesítőszer	csökkenti az utóátalakító katalizátor hatékonyságát
Alkáli fémek (Na + K)	gyártás során alkalmazott nátrium és kálium tartalmú katalizátorokat	lerakódások a befecskendező rendszerben, utóátalakító katalizátor mérgezése
Alkáli föld fémek (Ca + Mg)	gyártás során alkalmazott abszorbensek, kemény víz	utóátalakító katalizátor mérgezése, injektorpumpa beragadása

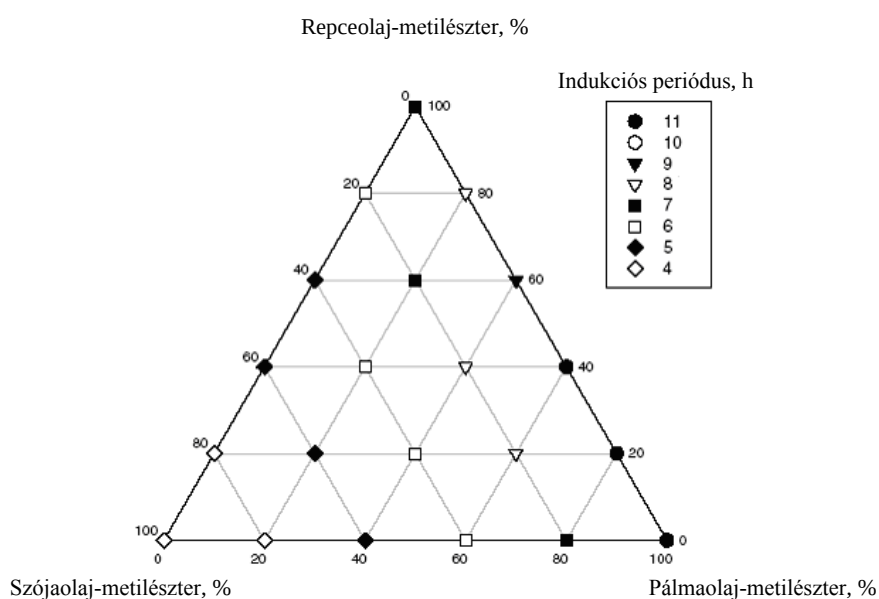
M13.

Allil- és bisz-allil helyzet a szénhidrogénláncban



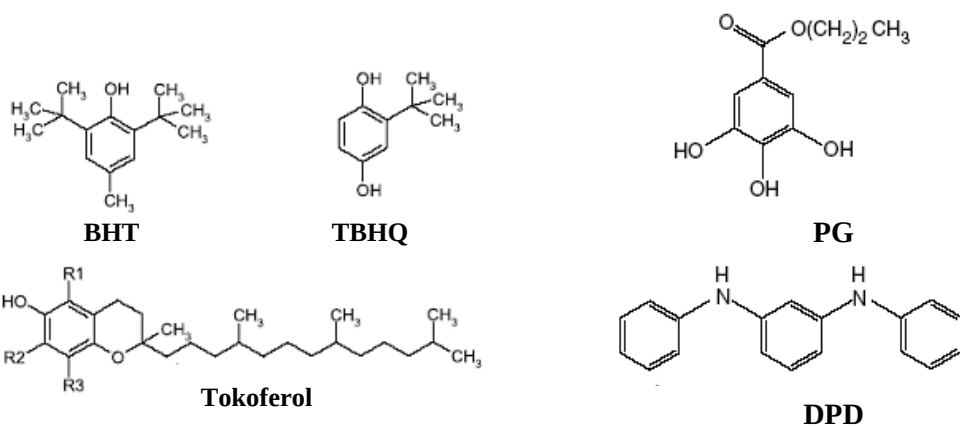
M14.

Az indukciós periódusok háromszögdiagramja



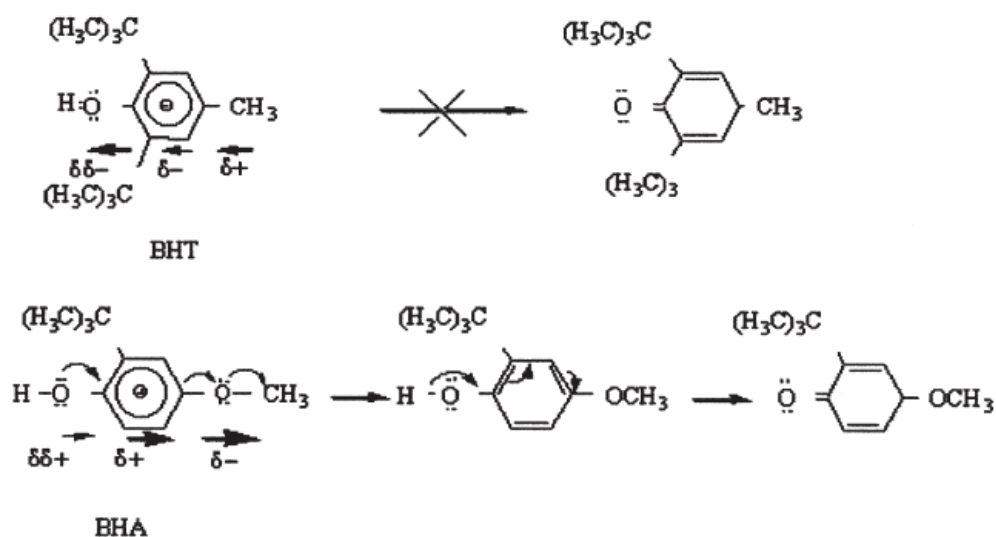
M15.

Természetes és mesterséges oxidációgátlók



M16.

A BHT és BHA hatásmechanizmusának összehasonlítása



M17.

A biodízel minták peroxidszámának változása

Minta	Peroxidszám a teszt előtt, meq O_2 /kg	Peroxidszám a teszt után, meq O_2 /kg	Különbség	% Relatív standard deviancia (teszt után)
Repce-biodízel	6,8	40,4	33,6	4,1
Desztillált repce-biodízel	76,1	87,9	11,8	10,4
Napraforgó-biodízel	17,2	373,1	355,9	14,3
Desztillált napraforgó-biodízel	16,7	695,4	678,7	8,7
Faggyú-biodízel	11,7	164,3	152,6	5,1
Desztillált faggyú-biodízel	8,5	210,9	202,4	14,5
Használt sütóolaj-biodízel	16,7	30,7	14	2,3
Desztillált használt sütóolaj-biodízel	34,0	36,7	2,7	6,0

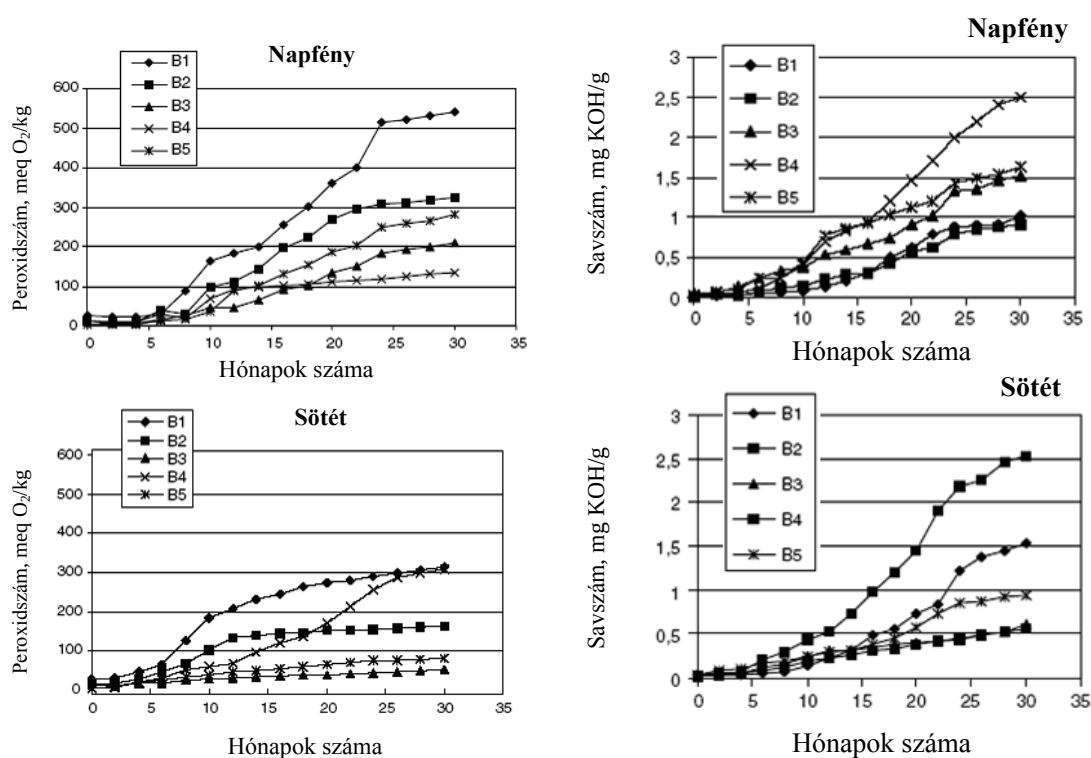
M18.

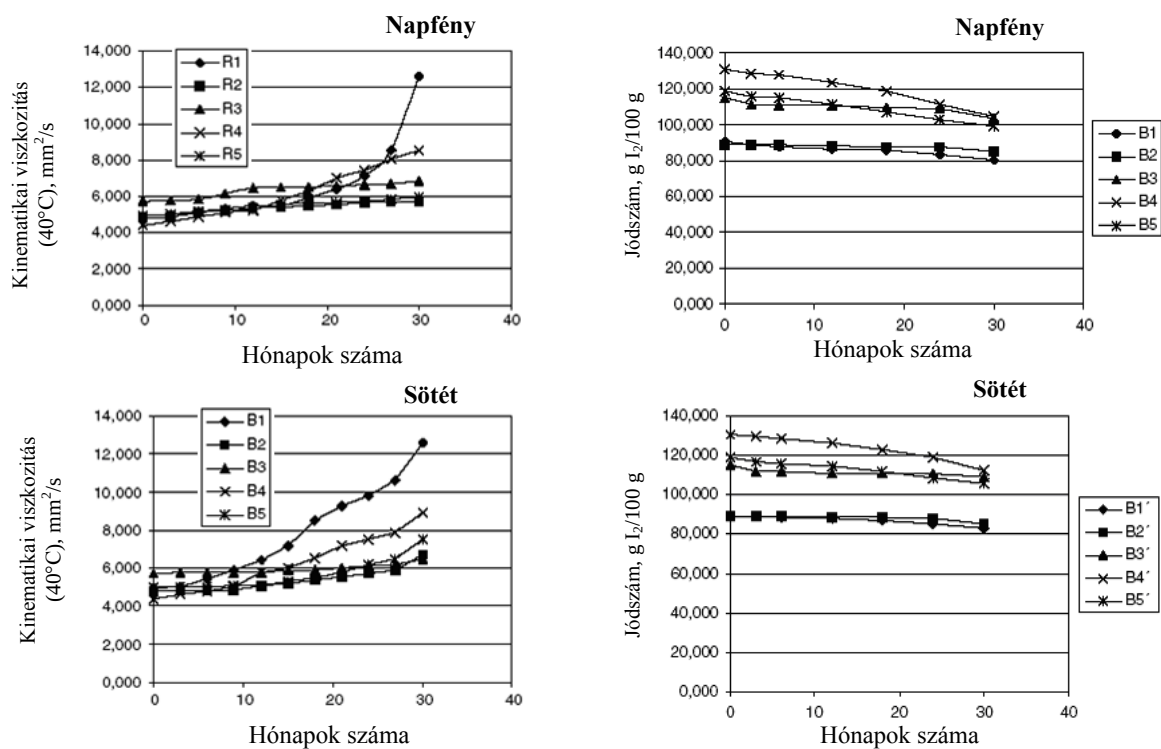
A biodízelek alapanyagai és tárolási körülményei

Minta jele	Alapanyag	Térfogat, mL	Tárolási körülmények
B1	nagy olajsavtartalmú	3000	napfény
B1'	napraforgóolaj (0,69% víztartalom)	3000	sötét
B2	nagy olajsavtartalmú	3000	napfény
B2'	napraforgóolaj (0,1% víztartalom)	3000	sötét
B3	magas erukasavtartalmú Brassica	3000	napfény
B3'	mustármagolaj	3000	sötét
B4	alacsony erukasavtartalmú Brassica	3000	napfény
B4'	mustármagolaj	3000	sötét
B5	használt sütőolaj	3000	napfény
B5'		3000	sötét

M19.

A biodízelek tulajdonságainak változása



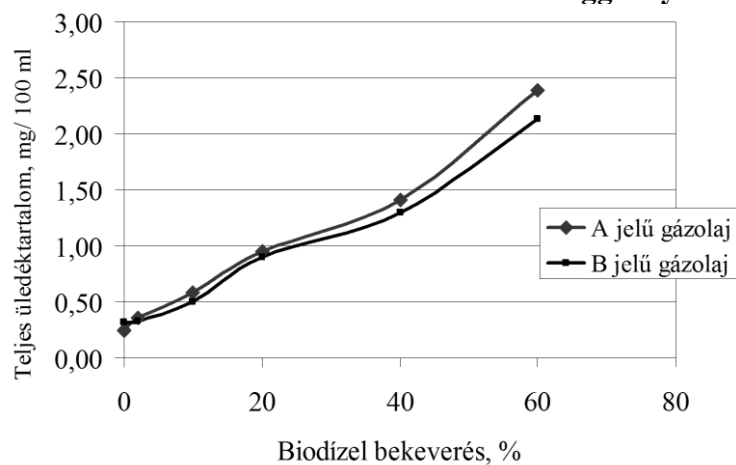


M20.

A minták kiindulási összetétele és a mesterséges öregítés utáni üledéktartalma

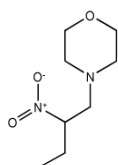
Mintasza	Biodízel, %	„A” jelű gázolaj, %	„B” jelű gázolaj, %	Teljes üledéktartalom, mg/100 ml
1.	100	-	-	3,95
2.	0	100	-	0,25
3.	2	98	-	0,36
4.	10	90	-	0,58
5.	20	80	-	0,95
6.	40	60	-	1,41
7.	60	40	-	2,39
8.	0	-	100	0,32
9.	2	-	98	0,33
10.	10	-	90	0,50
11.	20	-	80	0,90
12.	40	-	60	1,30
13.	60	-	40	2,13

A minták üledéktartalma a biodízel-tartalom függvényében

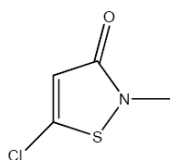


M21.

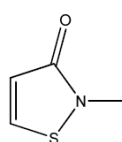
Néhány biocid adalék szerkezeti képlete



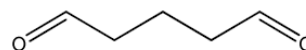
4-(2-nitrobutil)-
morfolin
FUELSAVER



5-klór-2-metil-
izotiazol-3(2H)
BIOBAN



2-metil-
izotiazol-3(2H)



glutáraldehid
UCARCIDE

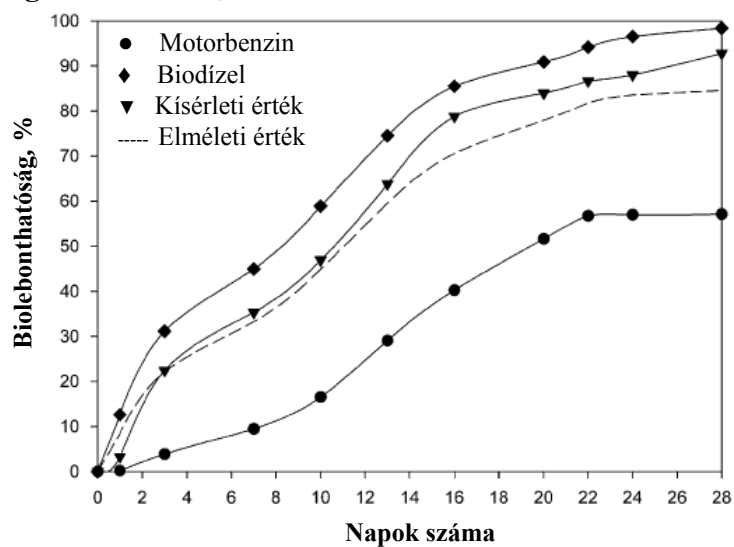
M22.

A különböző motorhajtóanyagok biolebonthatósága

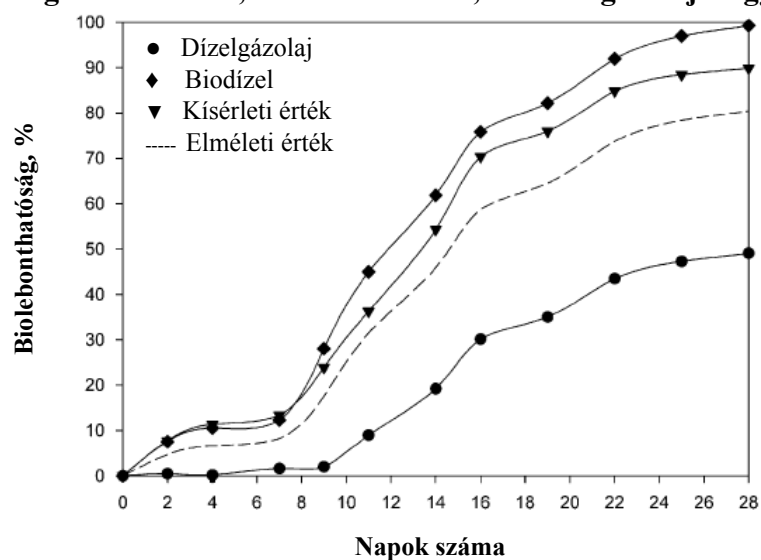
Hajtóanyag típusa	Lebomlás 28 nap alatt, %
Motorbenzin (RON 91)	28
Dízelgázolaj	18
Nehéz tüzelőolaj	11
Finomított repceolaj	78
Finomított szójaolaj	76
Repceolaj-metil-észter	88
Napraforgóolaj-metil-észter	90

M23.

Szinergikus hatás 67,5% biodízel – 32,5% motorbenzin elegyben

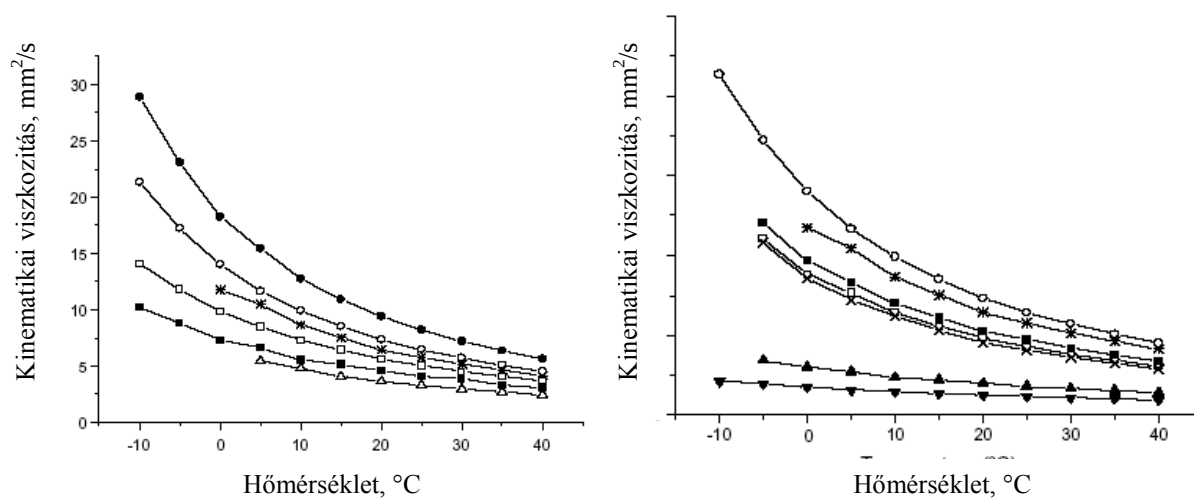


Szinergikus hatás 67,5% biodízel – 32,5% dízelgázolaj elegyben



M24.

Az egyedi zsírsav-metil-észterek és biodízel-dízelgázolaj elegyek kinematikai viszkozitása



*biodízel, Δmetil-laureát, ○metil-oleát,
●butil-oleát, □metil-linoleát, ■metil-linolenát

*biodízel, Xgázolaj, ○metil-oleát, □20 %
biodízel tartalmú dízelgázolaj,
■50 % biodízel tartalmú dízelgázolaj,
▼dekán, ▲tetradekán

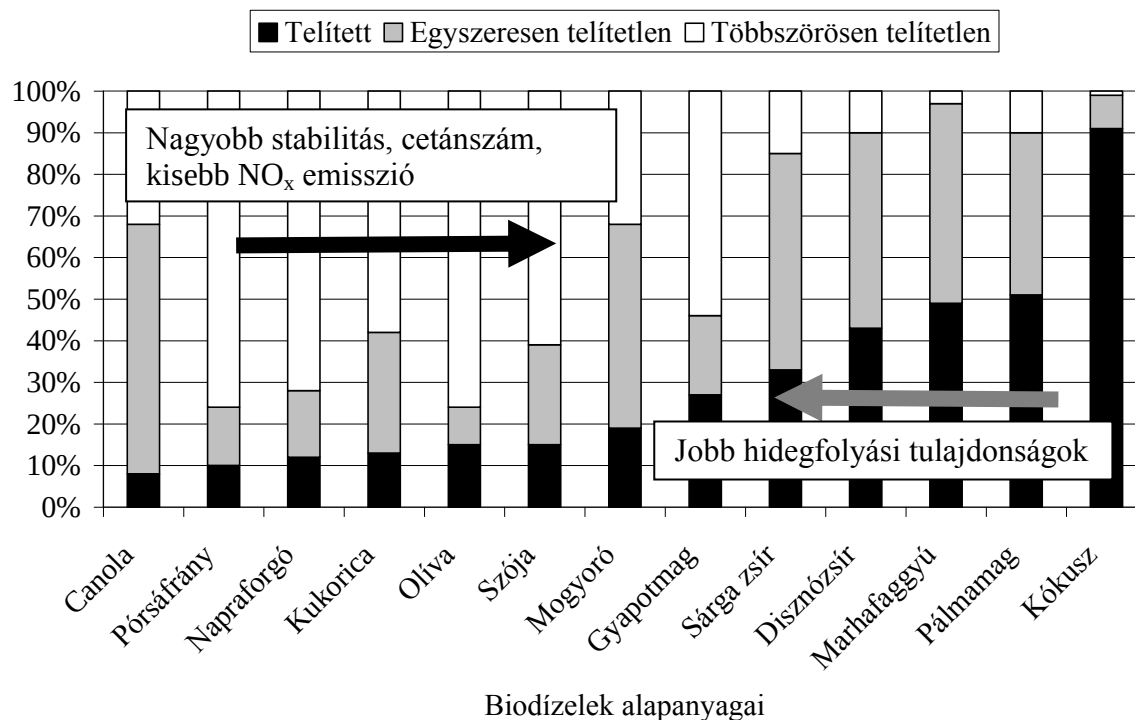
M25.

Zsírsav-metil-észterek néhány jellemzője

Vegyület neve	Olvadáspont, °C	Cetánszám	Kinematikai viszkozitás, mm ² /s
Laurilsav(C12:0)-metil-észter	5	61,4	2,43
Mirisztiksav(C14:0)-metil-észter	18,5	66,2	3,23
Palmitinsav(C16:0)- metil-észter	30,5	74,5	4,38
Sztearinsav(C18:0)- metil-észter	39	86,9	5,51
Olajsav(C18:1)- metil-észter	-20	59,3	4,51
Linolsav(C18:2)- metil-észter	-35	42,2	
Linolénsav(C18:3)- metil-észter	-11	20,4	
Erukasav(C22:1)- metil-észter			7,21

M26.

Különböző alapanyagokból előállított biodízelek összetétele és alkalmazástechnikai tulajdonságai



M27.

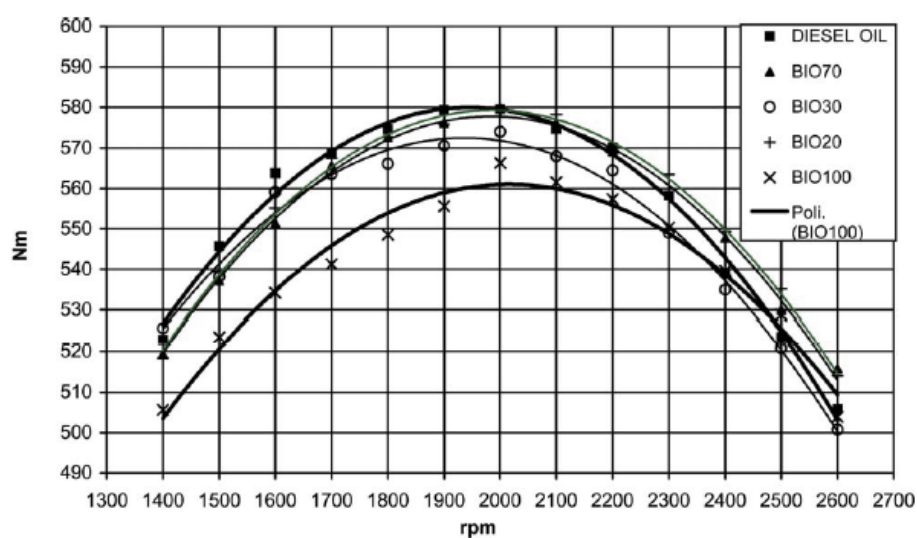
A biodízel és dízelgázolaj tüzelésű kazánok adatai

		2000.12.19.	2001.2.14.	2001.12.19.	2002.2.25.	2002.2.28.	2002.3.6.
Biodízel tüzelésű kazán							
O ₂	%	4,3	5,4	4,3	3,1	7,1	4,3
CO ₂	%	12,4	11,2	12,4	13,4	12,2	12
CO	ppm	2	1	2	4	0	3
T _{ki}	°C	193	187	174	168	191	153
T _{levegő}	°C	18	17,9	19	9	6	23
η		91,8	91,7	93	90,4	93,8	92,1
		2000.9.5.	2000.10.5.	2001.2.14.	2001.11.2	2002.2.25.	2002.2.28.
Dízelgázolaj tüzelésű kazán							
O ₂	%	4,5	4,5	4	5	3,5	4
CO ₂	%	11,9	11,8	12,2	11,4	12,6	12,2
CO	ppm	0	0	0	0	8	0
T _{ki}	°C	297,8	245	389	227,4	408	389
T _{levegő}	°C	22,5	20	15,7	16	5	6
η		86,7	86,7	82,6	89,5	81,2	83

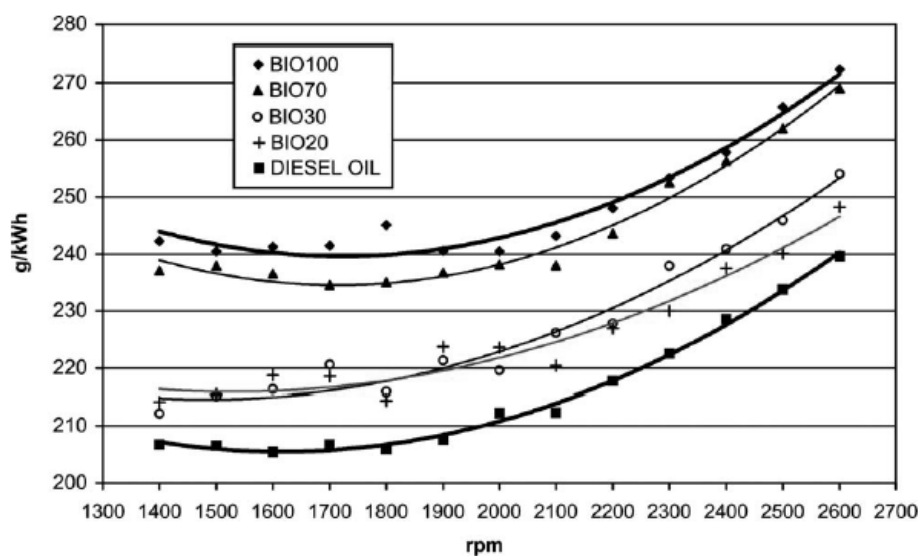
A dízelmotorok főbb adatai

Model	UNIC 8220.12
Lökettérfogat	9572 cm ³
Hengerek száma	6 (sorban)
Ütem	Diesel, 4 ütemű
Kompresszió	17:1
Furat átmérő/lökethossz	125/130
Maximális teljesítmény	158 kW 2600 rpm fordulatszámon
Maximális nyomaték	628 Nm 1600 rpm fordulatszámon
Előbefecskendezés	24° PPMS
Adagolás	Természetes
Befecskendező rendszer	Direkt
Hűtőrendszer	Vízhűtéses

A motorfékpadi teszt során mért nyomaték a dízeltől és a különböző biodízel-tartalmú dízeltől esetében



A motorfékpadi teszt során mért fajlagos fogyasztás a dízeltől és a különböző biodízel-tartalmú dízeltől esetében



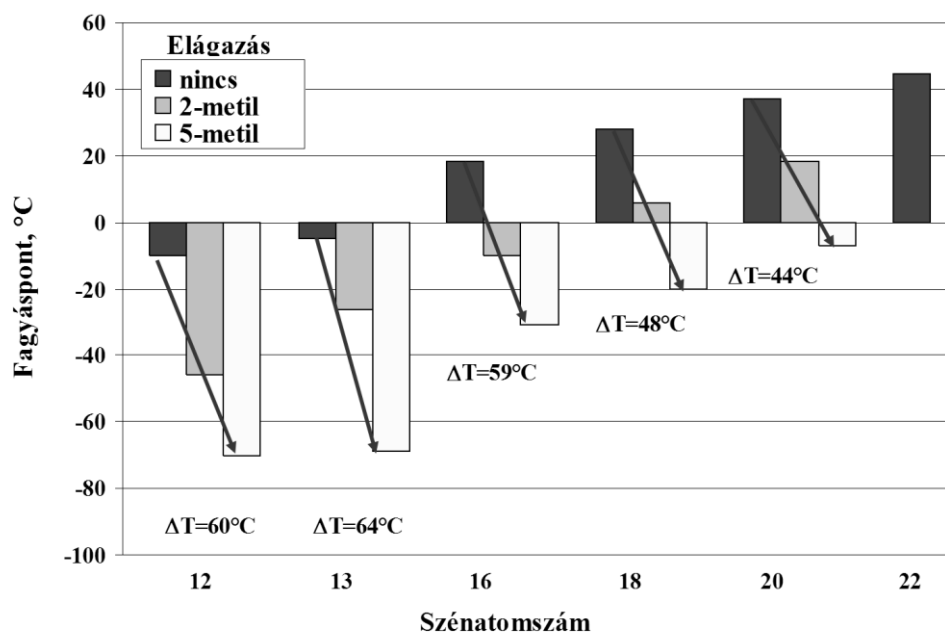
Az autóbuszok fogyasztása és károsanyag kibocsátása a teszt alatt

	Autóbusz 1	Autóbusz 2	Autóbusz 3	Autóbusz 4
Motorhajtóanyag	B30	B30	Dízel- gázolaj	Dízel- gázolaj
Üzemben töltött napok száma	190	192	173	176
Összesen megtett távolság, km	26.358	31.976	25.726	29.833
Teljes fogyasztás, l	15.586	17.021	13.300	14.413
Fajlagos távolság, km/l	1,69	1,88	1,93	2,07
Fajlagos távolság különbsége, km/l	-18,40%	-9,20%	-6,80%	0%
Emisszió				
CO (térfogat%)	0,018	0,017	0,02	0,016
CO ₂ (térfogat%)	2,4	2,1	2,2	2,3
O ₂ (térfogat%)	18,6	18,5	17,9	18,4
HC (ppm)	15	17	19	18
NO _x (ppm)	1264	1193	1112	1146

B30: 30% biodízel + 70% dízelgázolaj

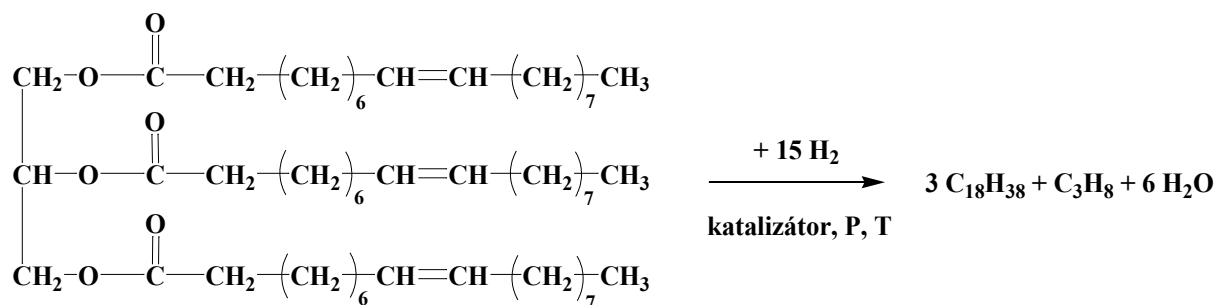
M28.

Izo- és normálparaffinok fagyáspontja az elágazások és szénatomszámuk függvényében

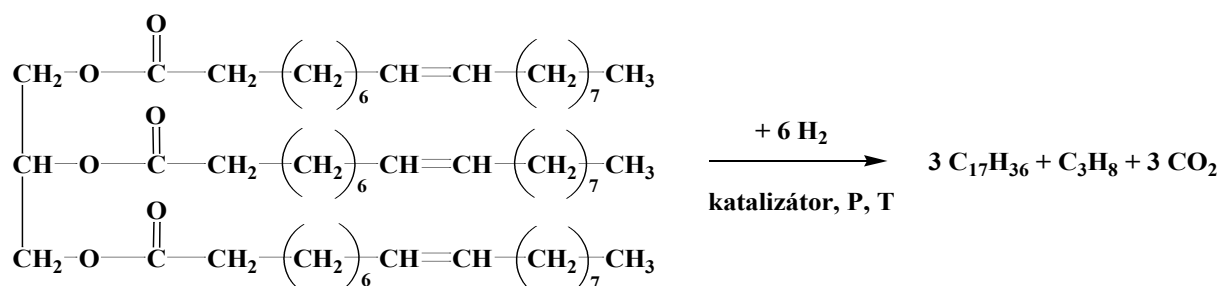


M29.

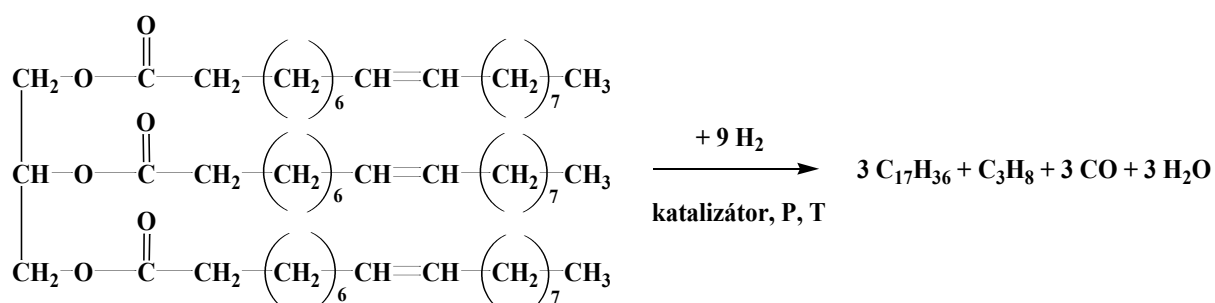
Katalitikus hidrogénező oxigéneltávolítás reakcióegyenlete



Dekarboxilezés reakcióegyenlete



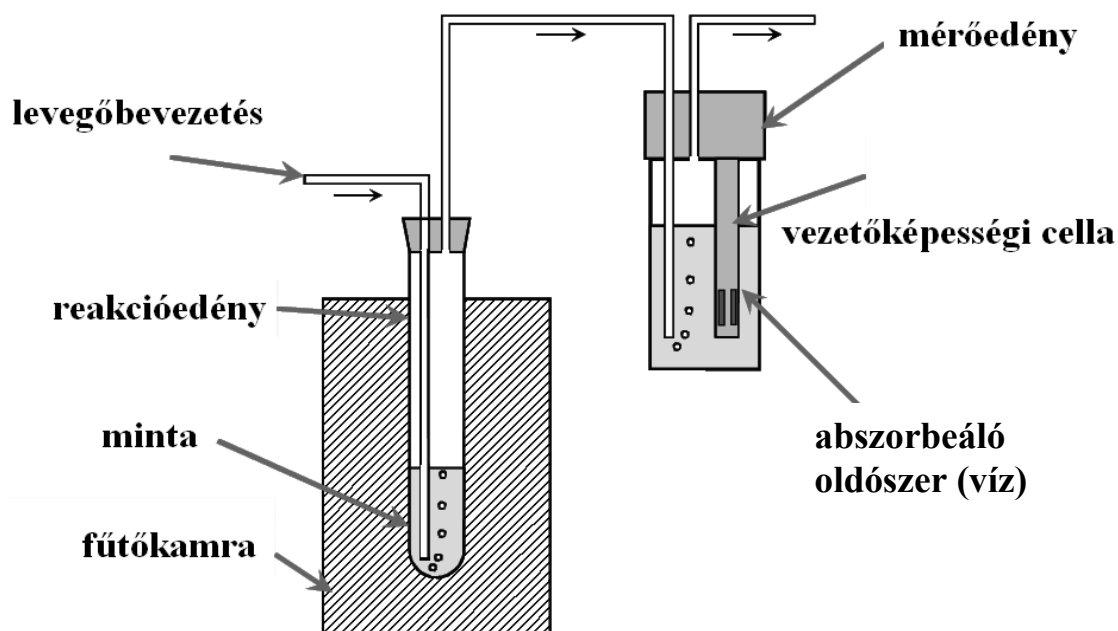
Dekarbonilezés reakcióegyenlete



M30.

**Biodízelek oxidációs stabilitásának meghatározására alkalmazott Rancimat mérés
(EN 14112) rövid ismertetése**

A mérőegység a 3 gramm tömegű mintát 110 °C-on tartja, miközben 10 l/h térfogatáramú levegőt buborékoltat keresztül rajta. Az oxidációs folyamat során felszabadult gőzöket a levegővel együtt egy ioncserélt vagy desztillált vizet tartalmazó lombikba vezeti, amelyben vezetőképesség mérésére alkalmas elektród van. A vezetőképesség gyorsuló növekedését az oxidációs folyamat során keletkezett és a vízben elnyelődött illékony karbonsavak disszociációja okozza. A vezetőképesség-változás deriváltjának csúcsa az indukciós periódus vége, s az addig eltelt idő a mérés végeredménye.



46. Ábra
A Rancimat mérés elvi vázlata

M31.**Dízelgázolajok oxidációs stabilitásának meghatározására alkalmazott mérés
(EN ISO 12205) rövid ismertetése**

A mérőegység a 350 ml mennyiségű mintát 95 °C-on tartja 16 órán keresztül, miközben 3 l/h térfogatáramú oxigént buborékolat keresztül rajta. A mérési idő lejártá után a mintákat le kell szűrni, így lehet meghatározni a szűrhető oldhatatlan anyag mennyiségét. A tapadó oldhatatlan anyagot háromkomponensű oldószerkeleggyel (toluol, aceton, metanol) kell eltávolítani a cellából és az üvegeszközökből, és az oldószer elpárologtatása után nyerhető a tapadó oldhatatlan anyag mennyisége. E két érték összege adja az összes oldhatatlan anyag mennyiségét, azaz a mérés végeredményét.

M32.**Aktívanyag-tartalom meghatározása**

Az aktívanyag-tartalom a poliizobutilén poliizobutilén-borostyánkősav-anhidriddá alakulásának a mértékét adja meg. A módszer elve, hogy a vizsgálandó mintát dietil-éterben oldjuk, és nem nedvesített alumínium-oxid oszlopon éterrel eluáljuk. A nemreagált poliizobutilént, az oldószer elpárologtatása után tömegméréssel határozzuk meg. Ezen érték százalékos mennyisége 100-ból levonva az aktívanyag-tartalom.

M33.**Potenciális detergens-diszpergens hatékonyság (PDDH) meghatározása**

A detergens adalékok laboratóriumi vizsgálatára jelenleg nincs szabványos módszer, ezért a motorolajoknál bevált potenciális detergens-diszpergens hatékonyság (PDDH) mérést alkalmaztuk a dízelgázolaj adalékok esetén is.

Az előállított adalékok detergens-diszpergens hatékonyságát kétféleképpen vizsgáltam: lerakódást lemosó hatás és diszperziót stabilizáló hatás.

A lerakódást lemosó hatás vizsgálat (papírkromatográfiás eljárás) célja, az adaléknak azon a hatásainak vizsgálata, amelyek segítik a szennyeződések felületről való eltávolítását. Az adalékból és SN-150 alapolajból 1,5% hatóanyag-tartalmú oldatot készítünk. Az oldatból

(9,8g) és koromból (2g) szuszpenziót állítunk elő, amit ultrahangos készülékben adott intenzitáson nyírunk. Az olaj-iszap szuszpenzióból 10 mikrolitert kromatográfiás papírcsíkra cseppentünk. Száradás után n-heptánban futtatjuk, mely során a kromatográfiás papír helyzete függőleges. A futtatás során az olaj a futtatószerrel együtt különböző mértékben viszi fel az iszapot. A mosóhatás (M) a felcseppentés középpontjától a felfuttatott szennyező folt tetejéig mért távolság és a felcseppentés helyétől a szennyeződés alsó széléig terjedő távolság összege. A mosóhatás vizsgálat reprodukálhatósága $\pm 5\%$.

A diszperziót stabilizáló hatás vizsgálata (centrifugálásos eljárás) az adalékok szennyeződések kiválását megakadályozó hatására vonatkozik. Ez a módszer a Faust által ismertetett és a PE Ásványolaj és Széntechnológia Tanszéken továbbfejlesztett centrifugálásos vizsgálat. A módszer alapja az, hogy a nagy detergens-diszpergens hatású adalékanyagok a centrifugális erő hatására sem engedik kiüledni a szuszpendált szennyeződések. A mérés során a papírkromatográfiás eljárásnál már említett szuszpenziót használtuk. Nyírás után a petróleummal ötszörösére hígított elegyet 30 percig centrifugáltuk 500 1/min fordulatszámon, majd az oldat tisztáját 530 nm-en fotometriásan vizsgáltuk. Az így kapott intenzitás adatokból a következő képlet segítségével határoztuk meg az adott adalék detergens indexét (DI):

$$DI = -\frac{I_1}{I_0} * 100$$

ahol: DI: detergens index (%),

I_1 : a korommal készített elegyen átbocsátott fény intenzitása (%),

I_0 : kormot nem tartalmazó elegyen átbocsátott fény intenzitása (%).

A detergens index mérésének reprodukálhatósága ± 1 .

A két módszer alapján meghatározható az adalék potenciális detergens-diszpergens hatékonysága (PDDH):

$$PDDH = \frac{DI + M}{225} * 100$$

ahol: DI: detergens index %-ban; maximális értéke 100%

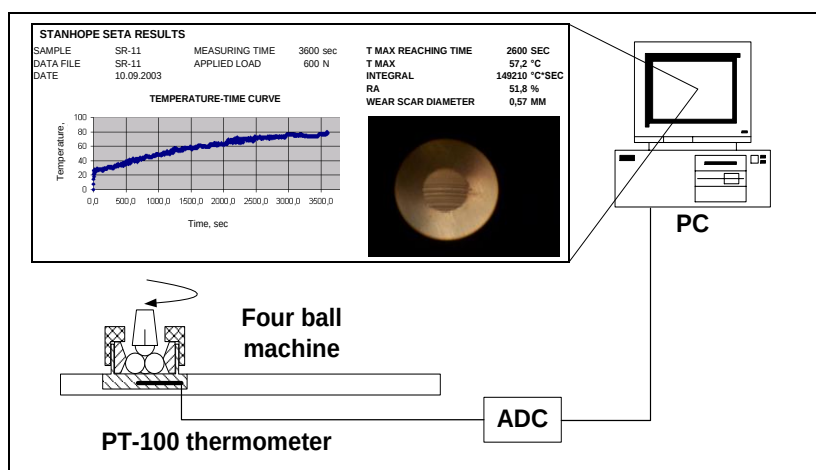
M: szennyeződést lemosó hatás mm-ben; maximálisan 125 mm

A PDDH mérés reprodukálhatósága: $\pm 4\%$.

M34.

Kenőkéesség vizsgálata négygolyós gép segítségével

Az adalékok kenőkéességjavító hatékonyságát egy Stanhope SETA négygolyós gép segítségével mértük. A négygolyós vizsgálatok során a mintát négy azonos méretű golyókból álló rendszerben vizsgálják, amely három álló golyóból és a változtatható terheléssel hozzájuk szorított forgó golyóból áll. A golyók a vizsgálandó mintába merülnek. A golyók terhelése fokozatosan változtatható egészen a hegedési terhelésig. Az értékelés alapja az alkalmazott terhelés és az idő függvényében mérhető kopásnyom, súrlódási tényező és a hegedési terhelés. Korábban a Tanszéken elvégeztük a szabványos négygolyós berendezés méréseinek számítógépesítését. Ennek során a súrlódási tulajdonságok meghatározására szolgáló, hőmérséklet-mérési módszernél a PT-100 típusú hőmérsékletérzékelőt egy analóg-digitális átalakítón keresztül számítógéppel kötöttük össze. A berendezés indítását, leállítását és a mérési adatok rögzítését a számítógép végzi. A módosított berendezés vázlatát a 47. ábra szemlélteti. A dízelgázolaj adalékok kenőkéességét adalékolatlan dízelgázolajban 300 mg/kg adalék koncentrációt alkalmazva vizsgáltuk 300 N terhelésen 1 órán keresztül, majd mértük az álló golyókon (3 db) keletkezett kopásnyom átmérőjét.



47. Ábra

A módosított négygolyós vizsgálóberendezés vázlata

M35.**A Rancimat indukciós periódus [h] változása a tárolás során I.**

Minták neve	0.hét	2.hét	4.hét	6.hét	8.hét	10.hét	12.hét	14.hét	16.hét	18.hét	20.hét	22.hét	24.hét	26.hét
B-100								7,9	7,2	7,0	6,6	6,1	5,4	4,6
A-100								6,5	6,3	6,2	6,3	6,3	5,8	5,2
B-5								42,8	40,5	38,3	36,0	33,9	31,5	29,5
A-5								34,0	33,1	32,1	30,9	29,8	28,5	27,3
C-5								46,8	44,1	42,0	40,3	38,5	36,1	33,5
B-7								36,8	35,9	34,5	33,5	32,1	30,9	29,9
A-7								31,1	30,1	29,3	28,4	27,7	26,5	25,9
C-7								40,5	38,6	37,1	35,5	33,6	31,8	29,8
B-10								29,7	29,1	28,3	27,6	26,9	26,1	25,6
A-10								23,5	22,7	22,2	21,8	21,3	20,6	20,0
C-10								35,9	35,2	34,9	34,5	34,1	33,9	33,5
C-100								10,2	10,0	9,9	9,7	9,8	9,5	9,2
E-100	9,9	9,7	9,6	9,4	9,0	8,7	8,2	7,9	7,8	7,7	7,6	7,4	7,2	7,1
D-100	9,1	9,0	8,9	8,7	8,5	8,3	8,1	7,9	7,6	7,4	7,2	7,0	6,9	6,8
D-5	11,7	11,6	11,5	11,3	11,1	10,5	10,2	9,7	9,3	8,2	7,9	7,4	7,1	6,7
E-5	11,3	11,2	11,1	10,9	10,2	9,4	8,9	8,2	7,7	7,3	7,0	6,8	6,4	6,1
D-7	8,5	8,4	8,3	8,1	8,0	7,9	7,8	7,7	7,6	7,4	7,2	6,9	6,7	6,6
E-7	10,7	10,6	10,5	10,3	9,3	8,5	7,9	7,2	6,5	6,0	5,8	5,3	5,0	4,8
D-10	13,1	13,0	12,9	12,7	12,5	12,2	12,0	11,7	11,4	11,2	11,0	10,7	10,4	10,2
E-10	14,5	14,4	14,3	14,0	13,7	13,4	13,2	13,0	12,6	12,4	12,1	11,8	11,6	11,3

M36.**SETA TOST készülékkel mért üledéktartalom [mg/m³] változása a tárolás során I.**

Minták neve	0.hét	2.hét	4.hét	6.hét	8.hét	10.hét	12.hét	14.hét	16.hét	18.hét	20.hét	22.hét	24.hét	26.hét
GO												10,6	12,0	14,0
WGO	15,0	25,0	32,0	43,0	46,0	51,0	55,0	62,0	64,0	66,0	71,0	75,0	76,0	78,0

M37.**A Rancimat indukciós periódus [h] változása a tárolás során II.**

Minták neve	28.hét	30.hét	32.hét	34.hét	36.hét	38.hét	40.hét	42.hét	44.hét	46.hét	48.hét	50.hét	52.hét	54.hét
B-100	3,3	3,1	2,9	2,7	2,5	2,3	2,1	1,8	1,0	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
A-100	4,2	3,2	2,3	1,6	0,9	0,7	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
B-5	27,6	26,9	26,1	25,5	24,7	23,8	23,2	22,9	22,6	22,3	22,0	21,7	21,4	20,6
A-5	26,2	26,2	26,1	26,3	26,3	25,8	25,3	25,0	24,5	24,2	23,8	23,4	23,0	22,4
C-5	31,1	30,6	30,1	29,9	29,7	29,4	29,1	28,8	28,6	28,4	28,2	28,0	27,8	27,4
B-7	29,5	29,0	28,3	26,9	25,9	24,9	24,1	24,0	23,9	23,8	23,7	23,6	23,5	23,5
A-7	25,1	24,7	24,1	23,8	23,3	22,9	22,6	22,3	22,2	22,1	22,0	21,9	21,8	21,5
C-7	28,7	28,2	27,5	27,0	26,4	26,0	25,5	25,2	25,0	24,8	24,6	24,2	24,0	23,6
B-10	24,8	24,3	23,9	23,5	23,1	22,7	22,3	22,0	21,9	21,8	21,7	21,6	21,5	21,2
A-10	19,5	20,0	20,0	19,5	19,2	19,0	18,5	18,2	18,1	18,0	17,9	17,8	17,7	17,3
C-10	33,0	32,5	32,1	31,8	31,4	31,0	30,3	29,5	29,3	29,1	28,9	28,7	28,5	28,3
C-100	8,9	8,8	8,6	8,4	8,1	7,8	7,5	7,2	7,0	6,5	5,9	5,2	4,7	4,3
E-100	7,0	7,0	6,9	6,8	6,8	6,8								
D-100	6,8	6,8	6,8	6,8	6,8	6,8								
D-5	6,6	6,5	6,4	6,3	6,2	6,1								
E-5	6,0	5,9	5,8	5,7	5,6	5,5								
D-7	6,5	6,5	6,4	6,3	6,2	6,1								
E-7	4,8	4,7	4,7	4,6	4,5	4,5								
D-10	9,3	8,8	8,2	7,7	6,9	6,0								
E-10	11,1	10,9	10,8	10,6	10,5	10,3								

M38.**SETA TOST készülékkel mért üledéktartalom [mg/m3] változása a tárolás során II.**

Minták neve	28.hét	30.hét	32.hét	34.hét	36.hét	38.hét	40.hét	42.hét	44.hét	46.hét	48.hét	50.hét	52.hét	54.hét
GO	15,0	18,0	15,0	18,0	19,0	20,0	20,0	22,0	23,0	21,0	24,0	27,0	29,0	30,0
WGO	79,0	80,0	82,0	81,0	84,0	79,0								

M39.**A Rancimat indukciós periódus [h] változása a tárolás során III.**

Minták neve	56.hét	58.hét	60.hét	62.hét	64.hét	66.hét	68.hét	70.hét	72.hét	74.hét
B-100	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
A-100	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
B-5	20,3	20,0	19,8	19,5	19,4	19,3	19,2	19,1	19,0	18,9
A-5	22,0	21,7	21,5	21,1	21,0	20,6	20,1	19,7	19,2	18,7
C-5	27,1	26,6	26,3	26,1	26,0	25,9	25,8	25,7	25,6	25,5
B-7	23,1	22,7	22,2	21,6	21,5	21,4	21,3	21,2	21,1	21,0
A-7	21,1	20,8	20,4	19,9	19,8	19,7	19,6	19,5	19,4	19,3
C-7	23,1	22,7	22,3	21,7	21,3	21,0	20,8	20,5	20,2	19,8
B-10	20,8	20,5	20,1	19,6	19,5	19,4	19,3	19,2	19,1	19,0
A-10	17,0	16,6	16,1	15,9	15,8	15,7	15,6	15,5	15,4	15,3
C-10	28,0	27,7	27,5	27,1	26,5	25,9	25,1	24,0	23,2	21,0
C-100	4,1	3,7	3,4	3,0	2,5	1,9	1,6	1,3	0,5	0,5

M40.**SETA TOST készülékkel mért üledéktartalom [mg/m3] változása a tárolás során III.**

Minták neve	56.hét	58.hét	60.hét	62.hét	64.hét	66.hét	68.hét	70.hét	72.hét	74.hét
GO	32,0	35,0	34,0	33,0	34,0	35,0	36,0	37,0	38,0	38,0
WGO										

M41.

A savszám [mg KOH/g] változása a tárolás során I.

Minták neve	0.hét	2.hét	4.hét	6.hét	8.hét	10.hét	12.hét	14.hét	16.hét	18.hét	20.hét	22.hét	24.hét	26.hét
GO	0,02	0,03	0,02	0,02	0,03	0,04	0,04	0,03	0,05	0,04	0,06	0,06	0,07	0,07
B-100	0,09	0,13	0,18	0,20	0,22	0,28	0,30	0,31	0,35	0,38	0,39	0,41	0,43	0,44
A-100	0,11	0,15	0,19	0,21	0,23	0,26	0,27	0,29	0,32	0,34	0,37	0,39	0,40	0,41
B-5	0,04	0,03	0,04	0,05	0,04	0,04	0,06	0,05	0,05	0,06	0,06	0,06	0,07	0,06
A-5	0,04	0,03	0,05	0,07	0,06	0,05	0,05	0,06	0,06	0,06	0,05	0,06	0,06	0,07
C-5	0,04	0,03	0,03	0,05	0,04	0,04	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,05	0,06	0,06
B-7	0,05	0,06	0,05	0,07	0,06	0,05	0,05	0,07	0,07	0,08	0,08	0,09	0,09	0,09
A-7	0,04	0,05	0,06	0,05	0,06	0,07	0,08	0,08	0,08	0,08	0,09	0,09	0,09	0,09
C-7	0,05	0,06	0,07	0,06	0,06	0,07	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,07	0,07
B-10	0,06	0,07	0,08	0,09	0,10	0,09	0,10	0,08	0,08	0,08	0,09	0,09	0,09	0,09
A-10	0,07	0,08	0,09	0,11	0,09	0,10	0,09	0,12	0,09	0,10	0,10	0,10	0,10	0,11
C-10	0,05	0,06	0,07	0,07	0,06	0,07	0,08	0,09	0,07	0,08	0,08	0,07	0,07	0,07
C-100	0,08	0,09	0,11	0,14	0,13	0,19	0,22	0,24	0,26	0,29	0,30	0,30	0,29	0,28
WGO	0,06	0,06	0,06	0,07	0,06	0,05	0,05	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
E-100	0,34	0,34	0,35	0,36	0,32	0,31	0,31	0,32	0,33	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35
D-100	0,28	0,28	0,29	0,30	0,27	0,26	0,27	0,28	0,29	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30
D-5	0,07	0,07	0,07	0,08	0,07	0,07	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
E-5	0,06	0,06	0,06	0,07	0,06	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
D-7	0,07	0,07	0,08	0,09	0,08	0,07	0,06	0,05	0,06	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07
E-7	0,08	0,08	0,09	0,10	0,09	0,09	0,08	0,07	0,06	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07
D-10	0,08	0,08	0,08	0,09	0,08	0,07	0,06	0,06	0,07	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08
E-10	0,08	0,09	0,09	0,10	0,09	0,08	0,07	0,08	0,08	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09

M42.

A savszám [mg KOH/g] változása a tárolás során II.

Minták neve	28.hét	30.hét	32.hét	34.hét	36.hét	38.hét	40.hét	42.hét	44.hét	46.hét	48.hét	50.hét	52.hét	54.hét
GO	0,07	0,07	0,08	0,08	0,09	0,09	0,10	0,11	0,11	0,10	0,12	0,12	0,12	0,11
B-100	0,44	0,46	0,48	0,52	0,53	0,51	0,49	0,50	0,49	0,50	0,51	0,52	0,52	0,53
A-100	0,42	0,44	0,46	0,48	0,51	0,50	0,49	0,50	0,50	0,51	0,50	0,50	0,50	0,51
B-5	0,08	0,07	0,07	0,08	0,09	0,09	0,10	0,11	0,10	0,10	0,11	0,12	0,13	0,13
A-5	0,05	0,06	0,06	0,06	0,07	0,07	0,07	0,08	0,08	0,08	0,08	0,07	0,07	0,08
C-5	0,06	0,07	0,06	0,06	0,07	0,06	0,06	0,07	0,09	0,11	0,12	0,12	0,12	0,13
B-7	0,10	0,09	0,10	0,11	0,11	0,11	0,12	0,13	0,12	0,11	0,10	0,11	0,12	0,13
A-7	0,09	0,08	0,09	0,10	0,10	0,11	0,11	0,12	0,11	0,11	0,10	0,10	0,12	0,13
C-7	0,07	0,08	0,08	0,07	0,06	0,08	0,06	0,07	0,06	0,07	0,08	0,08	0,08	0,08
B-10	0,10	0,09	0,10	0,10	0,11	0,12	0,13	0,14	0,13	0,13	0,12	0,12	0,12	0,13
A-10	0,10	0,11	0,11	0,12	0,12	0,13	0,11	0,12	0,11	0,11	0,10	0,10	0,10	0,11
C-10	0,07	0,08	0,09	0,07	0,06	0,06	0,06	0,07	0,06	0,06	0,07	0,07	0,07	0,08
C-100	0,29	0,31	0,30	0,29	0,26	0,25	0,25	0,26	0,28	0,29	0,30	0,31	0,31	0,32
WGO	0,06	0,06	0,06	0,06	0,07	0,07								
E-100	0,35	0,36	0,36	0,36	0,37	0,37								
D-100	0,30	0,32	0,31	0,33	0,33	0,33								
D-5	0,06	0,06	0,06	0,07	0,07	0,07								
E-5	0,05	0,05	0,05	0,05	0,06	0,06								
D-7	0,07	0,07	0,07	0,08	0,08	0,08								
E-7	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,08								
D-10	0,08	0,08	0,09	0,09	0,08	0,10								
E-10	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09								

M43.**A savszám [mg KOH/g] változása a tárolás során III.**

Minták neve	56.hét	58.hét	60.hét	62.hét	64.hét	66.hét	68.hét	70.hét	72.hét	74.hét
GO	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,12	0,12	0,12
B-100	0,54	0,54	0,53	0,55	0,57	0,60	0,59	0,63	0,64	0,65
A-100	0,52	0,53	0,55	0,56	0,58	0,61	0,60	0,63	0,66	0,67
B-5	0,13	0,13	0,13	0,14	0,14	0,15	0,15	0,15	0,16	0,16
A-5	0,07	0,07	0,08	0,07	0,08	0,08	0,08	0,09	0,09	0,09
C-5	0,12	0,14	0,13	0,13	0,13	0,14	0,14	0,14	0,13	0,14
B-7	0,13	0,13	0,13	0,14	0,14	0,14	0,15	0,14	0,15	0,16
A-7	0,13	0,13	0,13	0,15	0,16	0,16	0,16	0,17	0,17	0,17
C-7	0,08	0,08	0,08	0,10	0,11	0,11	0,11	0,11	0,12	0,12
B-10	0,14	0,15	0,15	0,15	0,16	0,16	0,17	0,17	0,17	0,18
A-10	0,12	0,13	0,14	0,14	0,15	0,15	0,16	0,16	0,18	0,17
C-10	0,08	0,08	0,08	0,08	0,09	0,09	0,09	0,10	0,10	0,11
C-100	0,32	0,34	0,35	0,36	0,37	0,39	0,40	0,39	0,41	0,42

M44.

A jódszám [g I₂/100g] változása a tárolás során I.

Minták neve	0.hét	2.hét	4.hét	6.hét	8.hét	10.hét	12.hét	14.hét	16.hét	18.hét	20.hét	22.hét	24.hét	26.hét
GO	3,5	3,7	3,6	3,8	3,8	3,9	4,0	3,9	4,1	4,3	4,2	4,4	4,6	4,8
B-100	115,0	111,5	109,3	109,8	108,6	108,9	109,3	108,0	108,5	109,0	109,3	109,8	108,4	105,9
A-100	112,0	108,3	107,5	107,9	107,8	109,3	108,0	107,8	108,2	108,3	108,5	108,6	106,5	104,3
B-5	9,3	10,2	9,6	10,1	9,9	9,7	10,4	10,7	10,5	10,0	10,1	9,5	10,1	10,3
A-5	9,6	9,6	9,4	9,0	9,2	9,0	8,8	8,6	8,2	8,4	8,2	8,2	8,5	8,0
C-5	9,1	9,5	9,3	8,9	9,5	10,1	9,9	9,8	9,7	9,5	9,6	9,8	9,9	10,0
B-7	17,6	17,3	17,8	18,1	18,0	18,5	18,7	18,9	18,5	18,3	17,9	17,5	17,1	16,9
A-7	17,9	18,3	18,1	18,7	18,4	18,9	19,4	19,9	18,9	18,0	18,5	17,3	17,5	17,7
C-7	16,9	17,8	17,5	17,1	17,6	18,5	17,9	18,6	18,0	17,4	17,1	16,5	16,6	16,1
B-10	22,3	22,5	22,8	22,6	23,4	23,1	23,8	24,1	23,2	22,8	21,0	21,5	22,1	20,9
A-10	23,2	23,4	23,8	23,5	23,9	24,6	24,1	25,1	24,2	23,1	22,5	21,2	20,6	19,1
C-10	21,5	21,7	22,4	22,3	23,1	22,9	22,5	23,5	22,2	21,0	20,1	20,0	19,1	19,5
C-100	111,0	104,8	105,2	105,0	105,4	105,2	106,0	106,1	106,2	106,8	106,7	107,0	106,0	104,2
WGO	5,4	5,5	5,8	5,9	6,0	5,8	6,1	6,5	6,2	6,3	6,0	6,1	6,0	5,9
E-100	89,1	90,0	92,0	91,4	91,0	90,5	91,0	90,6	90,0	90,3	90,0	89,8	89,6	89,5
D-100	88,0	87,0	89,1	90,6	90,0	89,5	89,8	87,8	87,9	88,1	87,6	87,8	87,2	87,0
D-5	12,9	13,0	13,5	13,3	13,0	13,1	13,4	12,8	12,6	12,9	12,5	12,1	12,3	11,9
E-5	12,4	12,8	12,5	12,9	12,8	12,4	12,1	12,0	11,9	11,5	11,0	11,2	11,0	10,7
D-7	12,0	12,8	12,4	12,6	12,4	12,2	12,3	12,0	12,4	12,3	12,0	11,7	11,5	11,6
E-7	10,0	10,3	10,5	10,7	10,5	11,0	10,7	10,5	10,3	10,5	10,0	9,8	10,0	9,6
D-10	14,2	15,0	16,1	15,9	16,0	15,7	15,5	15,2	15,0	15,3	15,0	14,5	14,1	14,3
E-10	13,1	14,0	15,0	14,2	14,5	14,0	14,3	14,0	13,8	13,7	13,4	13,1	12,7	12,9

M45.

A jódszám [g I₂/100g] változása a tárolás során II.

Minták neve	28.hét	30.hét	32.hét	34.hét	36.hét	38.hét	40.hét	42.hét	44.hét	46.hét	48.hét	50.hét	52.hét	54.hét
GO	4,8	4,9	5,0	5,2	5,6	5,4	5,8	5,9	5,8	6,0	6,0	5,9	6,1	6,2
B-100	102,5	99,4	95,3	89,6	85,3	88,2	79,9	79,6	78,1	79,1	77,2	76,8	75,8	75,0
A-100	101,2	98,6	95,0	92,2	89,6	88,5	84,2	85,6	84,3	84,7	84,1	83,0	83,5	83,2
B-5	10,5	10,0	9,8	9,7	9,6	9,8	10,0	9,8	9,6	9,0	9,4	9,5	9,0	8,9
A-5	8,5	8,6	8,4	8,3	8,1	8,1	8,2	8,5	8,4	8,4	8,1	7,9	7,9	8,0
C-5	9,5	9,7	9,8	10,0	9,8	9,6	9,5	9,5	9,4	9,1	9,3	9,5	9,8	9,2
B-7	16,6	16,0	16,8	16,1	15,5	15,0	15,3	15,2	15,0	14,3	14,5	14,1	14,3	13,7
A-7	18,2	16,5	16,0	14,9	15,3	15,1	13,8	12,4	12,8	13,1	12,5	12,0	11,7	11,8
C-7	15,5	15,8	15,2	14,6	14,8	14,2	13,8	13,9	13,5	13,0	13,7	12,9	12,8	12,4
B-10	20,4	19,8	19,2	19,5	18,6	17,5	16,9	15,4	15,1	14,5	14,8	15,2	14,7	14,6
A-10	19,5	20,2	19,8	20,0	17,5	18,1	16,0	15,7	15,1	14,6	14,8	14,2	15,0	14,1
C-10	18,6	17,2	17,5	18,9	20,1	17,5	16,4	16,7	16,3	16,0	15,8	16,2	15,0	15,3
C-100	102,5	100,9	98,5	96,9	97,0	94,2	94,0	92,0	92,5	90,2	90,8	91,0	89,8	89,5
WGO	5,9	5,9	5,8	5,8	5,7	5,8								
E-100	89,5	89,5	89,3	89,2	89,1	88,8								
D-100	87,0	87,0	86,5	86,7	87,1	86,4								
D-5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0								
E-5	10,8	10,5	10,5	10,4	10,3	10,4								
D-7	11,5	11,3	11,3	11,2	11,2	11,2								
E-7	9,5	9,7	9,5	9,5	9,4	9,4								
D-10	14,1	14,0	13,8	13,8	13,9	13,7								
E-10	12,6	12,5	12,5	12,2	12,1	12,1								

M46.**A jódszám [g I₂/100g] változása a tárolás során III.**

Minták neve	56.hét	58.hét	60.hét	62.hét	64.hét	66.hét	68.hét	70.hét	72.hét	74.hét
GO	6,1	6,0	6,4	6,0	6,1	6,0	6,0	5,9	5,9	5,9
B-100	75,0	74,1	74,6	74,0	73,5	73,2	73,0	73,2	73,0	72,9
A-100	83,6	83,0	82,5	82,1	82,0	81,5	81,7	81,4	81,0	81,2
B-5	8,8	8,6	8,7	8,5	8,4	8,4	8,3	8,3	8,2	8,2
A-5	8,0	7,8	7,6	7,7	7,6	7,4	7,5	7,5	7,3	7,2
C-5	9,1	9,0	8,8	8,8	8,7	8,6	8,6	8,6	8,8	8,5
B-7	13,5	13,2	13,0	13,1	13,0	12,7	12,8	12,6	12,5	12,5
A-7	11,6	11,4	11,5	11,2	11,0	11,0	10,8	11,0	10,8	10,7
C-7	12,2	11,5	11,8	11,4	11,5	11,5	11,2	11,1	11,0	11,1
B-10	14,2	13,8	14,0	13,6	13,7	13,8	13,5	13,5	13,2	13,3
A-10	13,5	13,1	12,8	13,0	12,9	12,7	12,8	12,6	12,6	12,5
C-10	14,2	14,5	13,9	13,6	13,6	13,6	13,4	13,3	13,3	13,2
C-100	89,0	89,3	88,5	88,1	87,5	87,7	87,4	87,3	87,3	87,3

M47.

A sűrűség [kg/m³] változása a tárolás során I.

Minták neve	0.hét	2.hét	4.hét	6.hét	8.hét	10.hét	12.hét	14.hét	16.hét	18.hét	20.hét	22.hét	24.hét	26.hét
GO	835,4	835,1	835,3	835,2	834,8	835,2	834,9	835,3	835,5	835,7	835,9	836,0	835,7	835,5
B-100	883,2	883,1	882,5	882,6	881,9	880,4	879,7	880,1	880,5	881,0	881,6	882,1	882,3	882,6
A-100	882,3	881,5	882,4	881,6	880,4	881,1	881,5	881,7	881,9	882,1	882,4	882,5	882,7	882,9
B-5	838,1	837,9	838,2	837,5	837,1	836,9	837,3	837,8	837,7	837,7	837,5	837,6	837,7	837,8
A-5	837,8	837,5	837,9	837,8	837,6	837,5	837,3	837,9	837,8	837,5	837,7	837,7	837,8	837,8
C-5	843,8	843,7	844,0	843,6	843,6	843,9	843,2	843,5	843,6	843,8	843,9	843,9	843,8	843,9
B-7	839,0	838,9	839,2	838,6	838,2	838,7	838,2	838,4	838,5	838,6	838,4	838,6	838,5	838,6
A-7	839,1	838,8	838,6	838,7	838,4	838,2	838,0	838,1	838,3	838,4	838,2	838,5	838,6	838,7
C-7	844,5	844,2	844,3	844,5	844,4	844,6	844,1	844,2	844,4	844,6	844,8	845,1	844,8	844,7
B-10	840,1	840,0	840,2	839,7	839,8	839,6	839,6	839,7	839,9	839,8	840,0	839,9	840,1	839,9
A-10	840,1	839,8	839,7	839,4	839,6	839,3	839,3	839,1	839,3	839,5	839,8	839,7	840,0	840,0
C-10	845,6	845,5	845,6	845,3	845,3	845,1	845,0	845,2	845,3	845,4	845,6	845,8	845,7	845,6
C-100	883,9	883,0	883,4	883,2	883,0	882,7	882,5	881,9	882,0	882,1	882,2	882,2	882,1	882,1
WGO	840,0	840,0	840,0	840,1	840,0	840,0	839,9	839,9	839,8	839,8	839,9	839,9	840,0	840,1
E-100	881,8	881,7	881,7	881,6	881,6	881,6	881,5	881,5	881,4	881,4	881,6	881,7	881,9	882,0
D-100	881,3	881,2	881,2	881,1	881,1	881,1	881,1	881,0	881,0	881,0	881,1	881,3	881,4	881,5
D-5	842,0	842,0	842,0	842,1	842,0	842,0	841,9	841,9	841,8	841,7	841,8	841,9	842,0	842,0
E-5	841,8	841,8	841,8	841,9	841,9	841,9	841,9	842,0	842,0	842,0	842,0	842,0	842,0	842,0
D-7	842,6	842,6	842,6	842,7	842,7	842,6	842,6	842,6	842,6	842,6	842,7	842,7	842,8	842,8
E-7	842,6	842,6	842,5	842,6	842,6	842,5	842,4	842,3	842,1	841,9	842,0	842,0	842,1	842,2
D-10	843,9	843,9	843,8	844,0	843,9	843,9	843,9	843,8	843,8	843,8	843,9	843,9	844,0	844,0
E-10	843,9	843,9	843,9	844,0	844,0	844,0	844,0	844,0	844,0	844,0	844,0	844,0	844,0	844,0

M48.

A sűrűség [kg/m³] változása a tárolás során II.

Minták neve	28.hét	30.hét	32.hét	34.hét	36.hét	38.hét	40.hét	42.hét	44.hét	46.hét	48.hét	50.hét	52.hét	54.hét
GO	835,6	835,3	835,3	835,4	835,4	835,3	835,3	835,4	835,3	835,3	835,2	835,1	835,1	834,9
B-100	882,3	882,4	882,3	882,2	882,1	881,9	881,8	881,7	881,9	882,1	882,0	882,3	882,4	882,6
A-100	883,1	883,2	883,1	883,0	882,9	882,9	883,0	883,1	883,0	883,0	882,9	882,7	882,6	882,6
B-5	837,7	837,6	837,6	837,5	837,5	837,4	837,4	837,3	837,4	837,4	837,5	837,5	837,6	837,6
A-5	837,9	837,7	837,6	837,5	837,4	837,4	837,5	837,4	837,5	837,6	837,6	837,6	837,8	837,7
C-5	844,0	843,8	843,7	843,6	843,6	843,5	843,5	843,4	843,2	843,0	842,8	842,6	842,4	842,7
B-7	838,5	838,7	838,6	838,5	838,4	838,3	838,2	838,1	838,1	838,1	838,1	838,2	838,2	838,2
A-7	838,9	838,5	838,4	838,3	838,3	838,2	838,1	838,0	837,8	837,6	837,4	837,0	836,8	836,6
C-7	844,9	844,6	844,6	844,6	844,6	844,5	844,5	844,4	844,4	844,4	844,4	844,4	844,4	844,4
B-10	840,0	839,7	839,7	839,6	839,6	839,6	839,5	839,4	839,3	839,2	839,1	839,0	838,8	838,6
A-10	840,1	839,6	839,6	839,5	839,5	839,4	839,4	839,3	839,3	839,3	839,3	839,4	839,4	839,4
C-10	845,7	845,5	845,5	845,4	845,4	845,4	845,3	845,3	845,3	845,3	845,3	845,3	845,2	845,2
C-100	882,0	882,0	882,0	881,9	881,9	881,9	881,8	881,7	881,8	881,8	881,8	881,9	881,9	881,9
WGO	840,2	840,3	840,4	840,5	840,5	840,6								
E-100	882,0	882,0	882,0	882,1	882,1	882,1								
D-100	881,5	881,5	881,5	881,6	881,6	881,6								
D-5	842,1	842,2	842,2	842,3	842,4	842,5								
E-5	842,0	842,0	842,0	842,0	841,9	841,9								
D-7	842,8	842,8	842,8	842,8	842,9	842,9								
E-7	842,4	842,5	842,6	842,8	842,9	843,0								
D-10	844,1	844,1	844,2	844,2	844,3	844,3								
E-10	844,1	844,1	844,2	844,2	844,3	844,3								

M49.**A sűrűség [kg/m³] változása a tárolás során III.**

Minták neve	56.hét	58.hét	60.hét	62.hét	64.hét	66.hét	68.hét	70.hét	72.hét	74.hét
GO	834,9	835,0	835,0	835,0	835,1	835,2	835,3	835,4	835,5	835,6
B-100	882,6	882,6	882,8	882,7	882,8	882,9	883,0	883,1	883,2	883,1
A-100	882,7	882,7	882,8	882,9	882,9	882,9	883,0	883,0	883,1	883,1
B-5	837,5	837,5	837,4	837,4	837,4	837,4	837,5	837,6	837,6	837,7
A-5	837,5	837,1	836,7	836,3	836,6	836,9	837,2	837,5	837,7	837,8
C-5	843,0	842,9	843,0	842,8	843,0	843,2	843,4	843,6	843,8	844,0
B-7	838,0	837,6	837,8	837,5	837,8	838,0	838,1	838,3	838,4	838,5
A-7	837,0	837,3	837,6	838,0	838,1	838,2	838,3	838,4	838,5	838,6
C-7	844,4	844,4	844,4	844,4	844,5	844,5	844,6	844,6	844,7	844,8
B-10	839,0	839,3	839,6	839,7	839,8	839,8	839,8	839,9	839,9	839,9
A-10	839,4	839,4	839,4	839,5	839,6	839,6	839,7	839,7	839,8	839,8
C-10	845,3	845,3	845,3	845,4	845,5	845,5	845,6	845,6	845,7	845,7
C-100	881,6	881,2	880,0	880,8	880,9	881,0	881,1	881,3	881,5	881,6

M50.

A 40 °C-on mért kinematikai viszkozitás [mm²/s] változása a tárolás során I.

Minták neve	0.hét	2.hét	4.hét	6.hét	8.hét	10.hét	12.hét	14.hét	16.hét	18.hét	20.hét	22.hét	24.hét	26.hét
GO	3,031	2,995	2,997	2,989	2,956	2,950	2,945	2,942	2,939	2,935	2,929	2,923	2,915	2,909
B-100	4,523	4,513	4,520	4,507	4,482	4,479	4,435	4,399	4,411	4,423	4,465	4,503	4,467	4,461
A-100	4,541	4,539	4,510	4,515	4,505	4,498	4,496	4,478	4,491	4,499	4,502	4,514	4,505	4,496
B-5	3,060	3,001	2,956	2,918	2,932	2,933	2,935	2,922	2,940	2,950	2,961	2,977	2,963	2,965
A-5	3,039	3,030	2,975	2,944	2,952	2,911	2,876	2,882	2,899	2,893	2,950	2,974	2,981	2,977
C-5	3,339	3,336	3,319	3,311	3,312	3,305	3,301	3,278	3,285	3,292	3,300	3,330	3,351	3,340
B-7	3,076	3,052	3,022	3,002	2,956	2,958	2,962	2,939	2,951	2,968	2,979	2,996	2,992	2,988
A-7	3,107	3,078	3,022	3,000	2,953	2,950	2,957	2,935	2,949	2,961	2,981	3,004	2,995	3,001
C-7	3,360	3,359	3,342	3,331	3,321	3,314	3,309	3,290	3,311	3,341	3,362	3,382	3,372	3,368
B-10	3,091	3,075	3,051	3,022	2,988	2,991	3,005	2,954	2,966	2,978	2,989	3,040	3,001	3,052
A-10	3,136	3,118	3,056	3,007	2,990	2,990	2,991	2,971	2,981	2,988	2,995	3,047	3,032	3,015
C-10	3,376	3,362	3,356	3,350	3,347	3,345	3,344	3,325	3,336	3,351	3,369	3,408	3,391	3,372
C-100	4,673	4,671	4,669	4,667	4,661	4,663	4,659	4,660	4,642	4,602	4,588	4,556	4,552	4,550
WGO	3,049	3,050	3,051	3,051	3,057	3,066	3,071	3,074	3,078	3,082	3,069	3,061	3,050	3,045
E-100	4,599	4,598	4,600	4,599	4,581	4,575	4,568	4,555	4,546	4,537	4,551	4,562	4,571	4,579
D-100	4,558	4,558	4,558	4,559	4,551	4,546	4,540	4,537	4,531	4,526	4,533	4,551	4,570	4,585
D-5	3,081	3,082	3,083	3,083	3,091	3,100	3,111	3,122	3,134	3,141	3,120	3,105	3,118	3,112
E-5	3,094	3,094	3,096	3,095	3,104	3,112	3,125	3,134	3,141	3,152	3,140	3,128	3,116	3,101
D-7	3,121	3,122	3,123	3,122	3,132	3,142	3,155	3,168	3,175	3,182	3,159	3,139	3,138	3,126
E-7	3,114	3,114	3,115	3,115	3,124	3,132	3,145	3,155	3,161	3,171	3,150	3,131	3,145	3,134
D-10	3,146	3,146	3,148	3,147	3,161	3,173	3,181	3,192	3,199	3,205	3,185	3,167	3,186	3,150
E-10	3,153	3,155	3,156	3,156	3,168	3,175	3,188	3,197	3,204	3,212	3,199	3,184	3,192	3,188

M51.

A 40 °C-on mért kinematikai viszkozitás [mm²/s] változása a tárolás során II.

Minták neve	28.hét	30.hét	32.hét	34.hét	36.hét	38.hét	40.hét	42.hét	44.hét	46.hét	48.hét	50.hét	52.hét	54.hét
GO	2,904	2,885	2,899	2,908	2,914	2,922	2,930	2,921	2,932	2,939	2,947	2,955	2,958	2,961
B-100	4,463	4,477	4,488	4,491	4,506	4,511	4,518	4,525	4,525	4,525	4,526	4,526	4,527	4,529
A-100	4,490	4,510	4,532	4,558	4,575	4,581	4,588	4,599	4,571	4,555	4,532	4,511	4,491	4,478
B-5	2,969	2,939	2,951	2,960	2,966	2,972	2,979	2,971	2,982	2,988	2,996	3,001	3,010	3,017
A-5	2,975	2,935	2,950	2,960	2,973	2,980	2,988	2,971	2,983	2,991	3,005	3,016	3,022	3,032
C-5	3,339	3,314	3,328	3,330	3,345	3,350	3,355	3,363	3,363	3,363	3,364	3,364	3,365	3,366
B-7	2,990	2,964	2,970	2,974	2,987	2,991	2,999	3,002	3,008	3,015	3,021	3,028	3,032	3,038
A-7	2,997	2,971	2,982	2,990	3,000	3,002	3,009	3,000	3,009	3,018	3,023	3,036	3,042	3,051
C-7	3,356	3,317	3,332	3,349	3,360	3,366	3,371	3,377	3,379	3,381	3,383	3,385	3,387	3,387
B-10	3,042	2,996	2,999	3,010	3,019	3,025	3,030	3,045	3,051	3,055	3,061	3,063	3,065	3,067
A-10	3,020	2,991	2,999	3,005	3,011	3,020	3,025	3,021	3,038	3,051	3,042	3,050	3,041	3,038
C-10	3,364	3,358	3,360	3,365	3,371	3,378	3,385	3,389	3,395	3,398	3,405	3,410	3,413	3,417
C-100	4,547	4,544	4,541	4,538	4,538	4,536	4,531	4,514	4,512	4,509	4,507	4,504	4,502	4,502
WGO	3,045	3,045	3,046	3,047	3,048	3,049								
E-100	4,588	4,591	4,595	4,600	4,601	4,603								
D-100	4,583	4,581	4,580	4,579	4,575	4,573								
D-5	3,110	3,105	3,103	3,100	3,090	3,098								
E-5	3,101	3,101	3,101	3,101	3,102	3,103								
D-7	3,127	3,128	3,129	3,130	3,131	3,131								
E-7	3,133	3,131	3,129	3,127	3,125	3,122								
D-10	3,152	3,155	3,158	3,162	3,165	3,170								
E-10	3,182	3,175	3,171	3,169	3,168	3,167								

M52.**A 40 °C-on mért kinematikai viszkozitás [mm²/s] változása a tárolás során III.**

Minták neve	56.hét	58.hét	60.hét	62.hét	64.hét	66.hét	68.hét	70.hét	72.hét	74.hét
GO	2,942	2,929	2,910	2,900	2,900	2,900	2,900	2,900	2,900	2,899
B-100	4,541	4,555	4,563	4,574	4,577	4,581	4,585	4,590	4,592	4,595
A-100	4,481	4,485	4,491	4,499	4,505	4,511	4,520	4,523	4,528	4,532
B-5	3,002	2,986	3,012	2,995	2,989	2,981	2,975	2,970	2,969	2,968
A-5	3,006	2,981	3,002	2,986	2,984	2,982	2,980	2,978	2,977	2,976
C-5	3,351	3,339	3,349	3,335	3,335	3,335	3,335	3,335	3,335	3,336
B-7	3,011	2,999	3,004	2,996	2,995	2,994	2,993	2,992	2,990	2,989
A-7	3,033	2,995	2,981	2,979	2,981	2,988	2,991	2,994	2,993	2,993
C-7	3,366	3,349	3,355	3,349	3,349	3,349	3,349	3,349	3,349	3,350
B-10	3,069	3,082	3,091	3,105	3,089	3,081	3,066	3,045	3,032	3,024
A-10	3,049	3,066	3,081	3,098	3,081	3,070	3,051	3,032	3,021	3,013
C-10	3,419	3,456	3,481	3,488	3,451	3,429	3,405	3,392	3,375	3,365
C-100	4,496	4,491	4,489	4,488	4,495	4,501	4,504	4,508	4,510	4,515

M53.

A víztartalom [mg/kg] változása a tárolás során I.

Minták neve	0.hét	2.hét	4.hét	6.hét	8.hét	10.hét	12.hét	14.hét	16.hét	18.hét	20.hét	22.hét	24.hét	26.hét
GO	12	13	15	14	18	17	18	22	25	26	24	29	27	25
B-100	101	116	128	139	145	166	169	174	181	183	186	192	220	268
A-100	273	282	291	299	305	324	349	373	375	382	386	390	418	448
B-5	25	28	29	30	28	31	32	33	34	32	35	36	35	36
A-5	19	23	25	24	27	30	29	28	29	28	29	29	30	31
C-5	18	19	21	23	22	25	26	26	26	26	27	27	28	28
B-7	27	30	35	33	33	32	34	35	36	36	37	38	38	38
A-7	31	33	34	34	34	35	36	38	37	37	38	39	38	37
C-7	28	31	33	30	31	31	31	32	33	34	35	34	34	35
B-10	26	29	34	33	38	40	43	43	43	43	44	42	42	42
A-10	23	25	28	31	35	33	38	41	42	42	41	41	41	42
C-10	20	22	25	28	30	32	34	36	36	36	37	38	37	37
C-100	256	271	282	299	311	324	336	350	361	366	368	375	377	381
WGO	15,0	25,0	32,0	43,0	46,0	51,0	55,0	62,0	64,0	66,0	71,0	75,0	76,0	78,0
E-100	23	24	25	26	30	34	38	43	45	49	51	55	58	61
D-100	420	422	425	427	451	506	598	665	701	739	788	812	843	876
D-5	409	411	414	416	491	539	601	669	712	786	813	842	876	911
E-5	39	40	39	40	43	48	51	55	57	61	64	68	73	79
D-7	37	37	38	39	43	48	51	55	59	63	66	69	74	78
E-7	38	38	38	39	43	48	55	62	70	76	82	88	90	96
D-10	40	40	41	42	45	52	58	66	70	77	82	86	93	98
E-10	44	44	45	46	58	66	81	98	115	132	146	161	175	190

M54.

A víztartalom [mg/kg] változása a tárolás során II.

Minták neve	28.hét	30.hét	32.hét	34.hét	36.hét	38.hét	40.hét	42.hét	44.hét	46.hét	48.hét	50.hét	52.hét	54.hét
GO	25	24	24	23	23	24	24	25	27	28	30	31	33	34
B-100	311	341	391	422	451	461	472	475	528	596	671	715	822	892
A-100	469	482	499	510	522	531	544	550	618	645	682	702	719	745
B-5	35	35	34	34	33	33	34	35	40	42	48	52	59	63
A-5	30	32	30	31	30	30	31	32	31	36	40	44	53	61
C-5	28	29	29	29	30	30	30	31	34	39	42	47	51	58
B-7	38	37	36	35	35	35	36	37	39	45	49	58	66	73
A-7	37	38	37	37	37	36	36	37	41	49	56	62	69	72
C-7	36	36	36	36	35	35	34	35	42	49	55	61	65	68
B-10	43	44	43	44	42	42	44	45	52	59	66	75	82	93
A-10	43	41	41	41	41	42	43	44	65	81	92	100	103	108
C-10	38	39	40	41	40	41	42	43	48	55	59	68	77	83
C-100	388	395	401	404	406	411	416	420	438	498	552	603	715	834
WGO	62	63	63	64	65	65								
E-100	881	889	895	902	905	910								
D-100	914	920	925	931	936	939								
D-5	81	85	84	87	88	90								
E-5	80	81	84	88	91	93								
D-7	97	101	103	106	109	110								
E-7	101	105	107	110	109	113								
D-10	185	193	198	201	205	207								
E-10	114	118	121	125	128	132								

M55.**A víztartalom [mg/kg] változása a tárolás során III.**

Minták neve	56.hét	58.hét	60.hét	62.hét	64.hét	66.hét	68.hét	70.hét	72.hét	74.hét
GO	34	36	37	38	38	38	39	40	40	41
B-100	905	922	945	967	971	978	985	988	993	999
A-100	788	812	856	881	888	892	897	901	908	915
B-5	66	70	75	79	80	78	82	85	86	86
A-5	64	66	69	73	75	76	76	78	80	81
C-5	64	68	74	79	81	83	83	86	85	87
B-7	80	85	91	96	98	101	100	100	105	106
A-7	76	80	85	91	93	93	93	96	95	98
C-7	72	76	81	84	84	84	85	86	87	88
B-10	99	105	111	116	118	120	121	121	124	125
A-10	115	121	125	132	136	140	142	144	148	149
C-10	85	90	94	99	102	104	107	108	110	113
C-100	889	912	951	996	1002	1111	1116	1122	1132	1135

M56.

A jódszám [g I₂/100g] változása a tárolás során I.

Minták neve	0.hét	2.hét	4.hét	6.hét	8.hét	10.hét	12.hét	14.hét	16.hét	18.hét	20.hét	22.hét	24.hét	26.hét
GO	3,5	3,7	3,6	3,8	3,8	3,9	4,0	3,9	4,1	4,3	4,2	4,4	4,6	4,8
B-100	115,0	111,5	109,3	109,8	108,6	108,9	109,3	108,0	108,5	109,0	109,3	109,8	108,4	105,9
A-100	112,0	108,3	107,5	107,9	107,8	109,3	108,0	107,8	108,2	108,3	108,5	108,6	106,5	104,3
B-5	9,3	10,2	9,6	10,1	9,9	9,7	10,4	10,7	10,5	10,0	10,1	9,5	10,1	10,3
A-5	9,6	9,6	9,4	9,0	9,2	9,0	8,8	8,6	8,2	8,4	8,2	8,2	8,5	8,0
C-5	9,1	9,5	9,3	8,9	9,5	10,1	9,9	9,8	9,7	9,5	9,6	9,8	9,9	10,0
B-7	17,6	17,3	17,8	18,1	18,0	18,5	18,7	18,9	18,5	18,3	17,9	17,5	17,1	16,9
A-7	17,9	18,3	18,1	18,7	18,4	18,9	19,4	19,9	18,9	18,0	18,5	17,3	17,5	17,7
C-7	16,9	17,8	17,5	17,1	17,6	18,5	17,9	18,6	18,0	17,4	17,1	16,5	16,6	16,1
B-10	22,3	22,5	22,8	22,6	23,4	23,1	23,8	24,1	23,2	22,8	21,0	21,5	22,1	20,9
A-10	23,2	23,4	23,8	23,5	23,9	24,6	24,1	25,1	24,2	23,1	22,5	21,2	20,6	19,1
C-10	21,5	21,7	22,4	22,3	23,1	22,9	22,5	23,5	22,2	21,0	20,1	20,0	19,1	19,5
C-100	111,0	104,8	105,2	105,0	105,4	105,2	106,0	106,1	106,2	106,8	106,7	107,0	106,0	104,2
WGO	5,4	5,5	5,8	5,9	6,0	5,8	6,1	6,5	6,2	6,3	6,0	6,1	6,0	5,9
E-100	89,1	90,0	92,0	91,4	91,0	90,5	91,0	90,6	90,0	90,3	90,0	89,8	89,6	89,5
D-100	88,0	87,0	89,1	90,6	90,0	89,5	89,8	87,8	87,9	88,1	87,6	87,8	87,2	87,0
D-5	12,9	13,0	13,5	13,3	13,0	13,1	13,4	12,8	12,6	12,9	12,5	12,1	12,3	11,9
E-5	12,4	12,8	12,5	12,9	12,8	12,4	12,1	12,0	11,9	11,5	11,0	11,2	11,0	10,7
D-7	12,0	12,8	12,4	12,6	12,4	12,2	12,3	12,0	12,4	12,3	12,0	11,7	11,5	11,6
E-7	10,0	10,3	10,5	10,7	10,5	11,0	10,7	10,5	10,3	10,5	10,0	9,8	10,0	9,6
D-10	14,2	15,0	16,1	15,9	16,0	15,7	15,5	15,2	15,0	15,3	15,0	14,5	14,1	14,3
E-10	13,1	14,0	15,0	14,2	14,5	14,0	14,3	14,0	13,8	13,7	13,4	13,1	12,7	12,9

M57.

A jódszám [g I₂/100g] változása a tárolás során II.

Minták neve	28.hét	30.hét	32.hét	34.hét	36.hét	38.hét	40.hét	42.hét	44.hét	46.hét	48.hét	50.hét	52.hét	54.hét
GO	4,8	4,9	5,0	5,2	5,6	5,4	5,8	5,9	5,8	6,0	6,0	5,9	6,1	6,2
B-100	102,5	99,4	95,3	89,6	85,3	88,2	79,9	79,6	78,1	79,1	77,2	76,8	75,8	75,0
A-100	101,2	98,6	95,0	92,2	89,6	88,5	84,2	85,6	84,3	84,7	84,1	83,0	83,5	83,2
B-5	10,5	10,0	9,8	9,7	9,6	9,8	10,0	9,8	9,6	9,0	9,4	9,5	9,0	8,9
A-5	8,5	8,6	8,4	8,3	8,1	8,1	8,2	8,5	8,4	8,4	8,1	7,9	7,9	8,0
C-5	9,5	9,7	9,8	10,0	9,8	9,6	9,5	9,5	9,4	9,1	9,3	9,5	9,8	9,2
B-7	16,6	16,0	16,8	16,1	15,5	15,0	15,3	15,2	15,0	14,3	14,5	14,1	14,3	13,7
A-7	18,2	16,5	16,0	14,9	15,3	15,1	13,8	12,4	12,8	13,1	12,5	12,0	11,7	11,8
C-7	15,5	15,8	15,2	14,6	14,8	14,2	13,8	13,9	13,5	13,0	13,7	12,9	12,8	12,4
B-10	20,4	19,8	19,2	19,5	18,6	17,5	16,9	15,4	15,1	14,5	14,8	15,2	14,7	14,6
A-10	19,5	20,2	19,8	20,0	17,5	18,1	16,0	15,7	15,1	14,6	14,8	14,2	15,0	14,1
C-10	18,6	17,2	17,5	18,9	20,1	17,5	16,4	16,7	16,3	16,0	15,8	16,2	15,0	15,3
C-100	102,5	100,9	98,5	96,9	97,0	94,2	94,0	92,0	92,5	90,2	90,8	91,0	89,8	89,5
WGO	5,9	5,9	5,8	5,8	5,7	5,8								
E-100	89,5	89,5	89,3	89,2	89,1	88,8								
D-100	87,0	87,0	86,5	86,7	87,1	86,4								
D-5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0								
E-5	10,8	10,5	10,5	10,4	10,3	10,4								
D-7	11,5	11,3	11,3	11,2	11,2	11,2								
E-7	9,5	9,7	9,5	9,5	9,4	9,4								
D-10	14,1	14,0	13,8	13,8	13,9	13,7								
E-10	12,6	12,5	12,5	12,2	12,1	12,1								

M58.**A jódszám [g I₂/100g] változása a tárolás során III.**

Minták neve	56.hét	58.hét	60.hét	62.hét	64.hét	66.hét	68.hét	70.hét	72.hét	74.hét
GO	6,1	6,0	6,4	6,0	6,1	6,0	6,0	5,9	5,9	5,9
B-100	75,0	74,1	74,6	74,0	73,5	73,2	73,0	73,2	73,0	72,9
A-100	83,6	83,0	82,5	82,1	82,0	81,5	81,7	81,4	81,0	81,2
B-5	8,8	8,6	8,7	8,5	8,4	8,4	8,3	8,3	8,2	8,2
A-5	8,0	7,8	7,6	7,7	7,6	7,4	7,5	7,5	7,3	7,2
C-5	9,1	9,0	8,8	8,8	8,7	8,6	8,6	8,6	8,8	8,5
B-7	13,5	13,2	13,0	13,1	13,0	12,7	12,8	12,6	12,5	12,5
A-7	11,6	11,4	11,5	11,2	11,0	11,0	10,8	11,0	10,8	10,7
C-7	12,2	11,5	11,8	11,4	11,5	11,5	11,2	11,1	11,0	11,1
B-10	14,2	13,8	14,0	13,6	13,7	13,8	13,5	13,5	13,2	13,3
A-10	13,5	13,1	12,8	13,0	12,9	12,7	12,8	12,6	12,6	12,5
C-10	14,2	14,5	13,9	13,6	13,6	13,6	13,4	13,3	13,3	13,2
C-100	89,0	89,3	88,5	88,1	87,5	87,7	87,4	87,3	87,3	87,3