

DOKTORI (Ph.D.) ÉRTEKEZÉS

**DÍZELGÁZOLAJ KEVERŐKOMPONENSEK
ELŐÁLLÍTÁSA NEM HAGYOMÁNYOS
TRIGLICERID FORRÁSOKBÓL**

10.18136/PE.2021.808

**Készült a Pannon Egyetem Vegyészmérnöki Tudományok és
Anyagtudományok Doktori Iskola keretében**

Készítette
SOLYMOSI PÉTER
okl. vegyészmérnök

Témavezető
DR. HANCSÓK JENŐ
okl. vegyészmérnök, Eur. Ing., DSc.
egyetemi tanár

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

2021

DÍZELGÁZOLAJ KEVERŐKOMPONENSEK ELŐÁLLÍTÁSA NEM HAGYOMÁNYOS TRIGLICERID FORRÁSOKBÓL

Értekezés doktori (PhD) fokozat elnyerése érdekében

Írta:
Solymosi Péter

Készült a Pannon Egyetem Vegyészmérnöki Tudományok és Anyagtudományok Doktori
iskolája keretében

Témavezető: Dr. Hancsók Jenő

Elfogadásra javaslom (igen / nem)

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 EDT elnöke

TARTALOMJEGYZÉK

TARTALOMJEGYZÉK	I
RÖVIDÍTÉSEK JEGYZÉKE	X
BEVEZETÉS	1
1. IRODALMI ÖSSZEFOGLALÓ	3
1.1. Bio-motorhajtóanyagok fogalma és az EU direktívák	3
1.2. Bio-motorhajtóanyagok csoportosítása	6
1.3. A biogázolaj.....	6
1.3.1. A biogázolaj és alkalmazástechnikai tulajdonságai.....	7
1.4. A biogázolaj előállítás alapanyag bázisa	8
1.4.1. Használt sütőolajok tulajdonságai és tisztítása	9
1.4.2. Az egyes alapanyagforrások biogázolaj előállítására való alkalmazhatósága.....	10
1.5. Az oxigéneltávolító reakciók mechanizmusa, és az azt befolyásoló tényezők	15
1.5.1. A katalizátorhordozó hatása a reakció mechanizmusra	18
1.5.2. A katalizátor fémösszetételének hatása a reakció mechanizmusra.....	23
1.6. A trigliceridek speciális hidrokrakkolásának katalizátorai.....	26
1.6.1. NiMo/Al ₂ O ₃ katalizátorok	27
1.6.2. CoMo/Al ₂ O ₃ katalizátorok.....	28
1.6.3. NiW/Al ₂ O ₃ katalizátorok	30
1.6.4. Zeolit hordozós katalizátorok	31
1.7. A normál-paraffin dús frakció izomerizálása	32
1.7.1. Az izomerizáció mechanizmusa	33
1.7.2. Az izomerizálás katalizátorai.....	35
1.7.3. Szilícium-oxid-alumínium-foszfát hordozós katalizátorok	36
1.8. A biogázolaj gyártás javasolt ipari megvalósítsa	41
1.9. A biogázolaj dízelgázolajokba való bekeverhetősége	41
1.10. A szakirodalmi eredmények összefoglalása és következtetések	45
2. KÍSÉRLETI RÉSZ	47
2.1. A kutatómunka célkitűzései	47
2.2. Kísérleti feltételek	49
2.2.1. Felhasznált anyagok	49
2.2.2. Kísérleti berendezés.....	52
2.2.3. Kísérleti módszerek	53
2.2.4. Vizsgálati és számítási módszerek	53
2.3. Kísérleti eredmények és értékelésük	61
2.3.1. Nagy erukasav-tartalmú repceolaj speciális hidrokrakkolásának eredményei	61

2.3.2.	Használt sütőolaj hidrogénezésének vizsgálata szulfid állapotú katalizátorokon.....	78
2.3.3.	A kiválasztott katalizátorok hosszú idejű alkalmazhatóságának vizsgálata tartamkísérletekkel 90	
2.3.4.	Bioparaffin elegyek izomerizációjának vizsgálata Pt-SAPO-11 katalizátoron	98
2.3.5.	Az előállított biogázolajok motorhajtóanyagokba való bekeverhetőségének vizsgálata.....	107
2.4.	Biogázolaj előállításának gazdasági értékelése	114
2.4.1.	A biogázolaj gyártás megvalósításának gazdasági vizsgálata PRO II modell segítségével ...	114
2.4.2.	A biogázolaj gyártás költségének elemzése	118
3.	ÖSSZEFOGLALÁS	122
4.	KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS	125
5.	IRODALMI HIVATKOZÁSOK.....	127
6.	MELLÉKLETEK	136

DÍZELGÁZOLAJ KEVERŐKOMPONENSEK ELŐÁLLÍTÁSA NEM HAGYOMÁNYOS TRIGLICERID FORRÁSOKBÓL

KIVONAT

A Szerző doktori értekezésében dízelgázolaj keverőkomponensek előállítását és azok felhasználási lehetőségeit vizsgálta nem hagyományos trigliceridforrásokból. Ezek olyan növényolajok és/vagy trigliceridek, zsírsavak, melyeket speciálisan nemesített nem étkezési és nem takarmányozási célú olajnövényekből nyernek ki vagy hulladék eredetűek. Az értekezés irodalmi részében áttekintette és kritikailag értékelte a tématerület fontosabb közleményeit, röviden ismertette a vonatkozó európai irányelveket. Bemutatta a lehetséges alapanyagokat, és a biogázolaj előállításra javasolt katalitikus rendszereket. Részletesen tárgyalta a trigliceridek oxigéneltávolításának reakció mechanizmusát és az azt befolyásoló tényezőket. Ismertette és kritikailag értékelte a tématerületen megjelent irodalmi közlemények főbb eredményeit és megállapításait, kiemelve azok hiányosságait. Összefoglalta az elérhető szabadalmi bejelentések alapján biogázolaj előállítására javasolt megvalósítási lehetőségeket.

A levont következtetések alapján doktori értekezése kutató tevékenységének fő célkitűzése olyan széles tartományú, azaz alapanyagforrástól a végfelhasználásig tartó kutatási folyamat megvalósítása volt, melynek során nem csak az általa célirányosan kiválasztott alapanyagokból a biogázolaj előállíthatóságát vizsgálta, hanem a kedvező műveleti paramétereknél előállított biogázolaj kőolaj eredetű dízelgázolajokba való bekeverhetőségét is tanulmányozta annak minőségi előírásainak figyelembevételével. A kutató tevékenység fő célkitűzése nem hagyományos trigliceridforrásokból dízelgázolaj keverő komponens előállítása volt, mely kiváló alkalmazástechnikai tulajdonságai miatt a mérsékelt égővi* téli minőségű dízelgázolajokba nagy koncentrációban (akár 10 - 50 %) bekeverhető, úgy hogy az minden minőségi kritériumnak megfeleljen.

A különböző alapanyagok átalakíthatóságát alumínium-oxid hordozós katalizátorokon tanulmányozta, hosszú időtartamú kb. 1000 órás tartamkísérletek keretében is. A hidrogénezéssel előállított biogázolaj (nBGO) hidegfolyási tulajdonságainak minőségjavítási lehetőségét saját fejlesztésű Pt-SAPO-11 katalizátoron vizsgálta. A termékek bekeverési kísérleteinek eredményeivel igazolta a kedvező feltételek mellett előállított termékek dízelgázolaj-keverőkomponensként való felhasználhatóságát.

*mindkét félgömbön a 23,5° és a 66,5° szélességi fokok között fekvő terület.

PRODUCTION OF DIESEL GAS OIL BLENDING COMPONENTS FROM UNCONVENTIONAL TRYGLICERID SOURCES

ABSTRACT

In the thesis, the author investigated the production and the application feasibility of diesel gas oil blending components from unconventional sources. The unconventional sources are such vegetable oils and/or triglycerides, fatty acids that were obtained from special bred non feed or non food oil seeds or are waste originated.

In context of this, the main articles of the special literature and industrial patents were reviewed and evaluated.

In the literature part of the thesis was shortly summarized the classification of the biofuels and the European directives of the blending rules these components. The candidate described the possible raw materials, and the author presented the catalytic systems, which can be applied for bio gas oil production. The candidate described in details the reaction mechanisms of the oxygen removal of the triglycerides and the factors, which influences of this. Furthermore, the author exhibited in details and evaluated the results of articles, which came out in my research area, and the candidate highlighted the deficiency of these researches and summarized the possible industrial realisations based of the available industrial standards.

Based on the above-mentioned facts the main goal of the research activity of thesis was a realization of a wide rage, well to tank, research process. Within this not only the bio gas oil was investigated which was produced from consciously selected raw materials, but the blending feasibility of the produced bio gas oil (on the optimal operation parameters) with fossil diesel fuel considering with the quality properties of diesel fuel standards. Therefore the aim of research activity was production of such diesel fuel blending component from natural sources which can be blend into fossil fuels, due to outstanding technicalproperies, in high concentration (10-50 %) along with fulfil of the quality requirements of the moderate climate zone* winter grade diesel gasoil due to the outstanding performance properties of this component.

The further aim of the experiments was investigation of the application of waste originated low carbon footprint raw materials which available in Hungarian area. Used cooking oil is one of these raw materials.

In context of this the application of various raw materials were investigated in on transition metal alumina catalysts. The application feasibility of the selected catalysts was tested in long-term (cc. 1000 hour) experiments. In the further experiments, the quality improving of the previously produced bio gas oil (nBGO) was performed on Pt-SAPO-11 catalyst. Finally, the candidate investigated in details of the blending feasibility of the produced bio gas oil both straight run (nBGO) and isomerised (iBGO) in to fossil diesel fuel, along with the meet with the quality properties of the standards.

* temperate climate zone of the Earth lie between the 23,5° and 66,5° latitudes

DIE HERSTELLUNG VON MISCHUNGSKOMPONENTEN DES DIESELKRAFTSTOFFES AUS NICHT HERKÖMMLICHEN TRIGLYCERIDE-QUELLEN

ABSTRAKTE

Péter Solymosi hat in seiner Doktorarbeit die Herstellung und Anwendung von Mischungskomponenten des Dieselkraftstoffes aus nicht herkömmlichen Triglyceride-Quellen untersucht.

Die nicht herkömmlichen Triglyceride-Quellen sind solche Pflanzenöle und/oder solche Triglyceride, Fettsäure, die durch eine zielgerichtete Pflanzenveredelung modifizierten und nicht zur Fütterung geeigneten Ölpflanzen, oder aus Abfall erzeugt wurden.

Im ersten Teil der Dissertation hat er die Publikationen des Themenfeldes resümiert und kritisch beurteilt. Kurz hat er die europäischen Richtlinien der Einmischung dargelegt. Er hat die möglichen Grundstoffe beschrieben, daneben hat er die katalytischen Systeme für die Herstellung des Biogasöls dargestellt. Er hat über den Reaktionsmechanismus der Sauerstoffentfernung von Triglyceriden/Fettsäuren und die den Mechanismus beeinflussenden Faktoren ausführlich geschrieben. Er hat die Ergebnisse und Feststellungen der zum Thema gehörenden Publikationen vorgeführt und kritisch beurteilt, vor allem ihre Mängel. Er hat die Möglichkeiten zur Herstellung von Biogasöl, anhand der erreichbaren Patentverkündigungen, zusammengefasst.

Gemäß den Folgerungen war die Zielsetzung seiner Forschungsarbeit, eine breite, von dem Grundstoffquellen bis zur Endverwertung dauernde, Forschungsarbeit zu verwirklichen. Inzwischen hat er nicht nur die Herstellungsmöglichkeit des Biogasöls, dessen Grundstoffe von ihm selbst zielorientiert ausgewählt wurden, untersucht, sondern er hat auch die Einmischungsmöglichkeiten des Biogasöls in vom Erdöl stammenden Dieselgasöle erforscht, natürlich hat er die Qualitätsvorschriften vor Auge gehalten.

Die Zielsetzung seiner Forschungsarbeit war die Herstellung von Mischungskomponenten des Dieselkraftstoffes, aus nicht herkömmlichen Triglyceride-Quellen. Diese Komponenten sind in der gemäßigten Zone wegen seiner anwendungstechnischen Eigenschaften in die winterlichen Dieselkraftstoffe sogar in großen Mengen (10-50 %) einzumischen.

Die Umwandlungen der verschiedenen Grundstoffe hat er auf einem übergangsmetal-enthaltenden Aluminiumoxid Katalysatorträger untersucht auch, im Rahmen von langhaltenden ca. 1000- stündigen Versuchen.

Die Qualitätsverbesserungsmöglichkeit der Kaltfluß-Eigenschaften von durch Hydrierung hergestellten Biogasöls (nBGO) hat er mithilfe eines von MOL Plc, Ungarischen Akademie der Wissenschaften und MOL Lehrstuhl entwickelten Katalysator, Pt-SAPO-11, Al_2O_3 , untersucht.

Mit den Ergebnissen der Einmischungsversuche von Produkten hat er bewiesen, dass die unter vorteilhaften Bedingungen hergestellten Produkten geeignet sind, als Mischungskomponenten von Dieselkraftstoffen zu nutzen.

* Die gemäßigte Klimazone der Erde liegt zwischen den Breitengraden 23,5° und 66,5°

RÖVIDÍTÉSEK JEGYZÉKE

BD -	Biodiesel (fatty acid methyl ester) - Biodízel (zsírsav- metil-észter)
BGO -	Bio gas oil – Biogázolaj
CFPP -	Cold Filtering Plugging Point – Hidegszűrhetőségi határhőmérséklet
DCO -	Hydrodecarboxilation - Dekarboxilezés
DCX -	Hydrodecarbonilation - Dekarbonilezés
HDC -	Hydrocracking - Hidrokrakkolás
HDO -	Hydrodeoxygenation - Hidrogénező oxigéneltávolítás
HDS -	Hydrodesulphurization - Hidrogénező kéneltávolítás (kéntelenítés)
nBGO -	Straight run bio gas oil – normál-biogázolaj (izomerizáló minőségjavítás nélkül, n-paraffinokban dús termék)
iBGO -	Isomerized bio gas oil – Izomerizált biogázolaj
NH₃-TPD-	Temperature programmed NH ₃ desorption - Hőmérséklet programozott ammónia deszorpció

BEVEZETÉS

A jövőben a dízelgázolaj részaránya a teljes motorhajtóanyag felhasználáshoz viszonyítva várhatóan továbbra is növekedni fog. Ennek megfelelően a dízelgázolaj bio-eredetű keverőkomponenseinek a jelentősége továbbra is kiemelt jelentőségű lesz. Különös tekintettel, ha azok alternatív forrásból származó (nem étkezési célú vagy hulladék eredetűek) és/vagy alternatív technológiákkal előállított keverőkomponensek. Az alternatív forrásból származó bio-eredetű keverőkomponensek alapanyagai például a nagy erukasav-tartalmú repceolajból előállított növényolaj és a hulladék sütőolaj. A nagy erukasav-tartalmú repceolaj olyan repce hibrid magjából előállított olaj, melyben az erukasav ($C_{22}H_{42}O_2$) tartalom meghaladja a 40-50 %-ot. Ezzel szemben a hagyományos étkezési célú napraforgó és repceolaj főként 18 szénatomszámú olajsavat tartalmaz, mint például sztearinsav, linolsav, mert az erukasav káros az egészségre.

A dízelgázolaj előállítás alternatív lehetőségei közül egy ígéretes megoldás lehet a természetes és/vagy hulladék eredetű zsírsavak/zsírsav-észterek átalakítása belsőégésű motorok hajtására alkalmas normál- és izoparaffinok elegyévé.

Eddig nagyszámú közlemény jelent meg az étkezési célú és minőségű növényolajokból, valamint modell elegyekből motorhajtóanyagok előállítására különböző katalizátorokon és műveleti paraméterek mellett.

Nem jelent meg azonban közlemény nagy erukasav-tartalmú repceolajból történő motorhajtóanyag előállítására. Használt sütőolajból normál-paraffin dús motorhajtóanyag frakció előállítására voltak kísérletek, de részletesen nem vizsgálták ezen közbenső termékek izomerizációs minőségjavítási lehetőségét.

Az előzőek alapján kísérleti munkám célja nagy erukasav-tartalmú repceolaj és használt sütőolajból Diesel-motorok hajtására alkalmas normál- és izoparaffin frakció előállíthatóságának vizsgálata volt. Ennek keretében kísérleteimet olyan reaktorrendszerben hajtottam végre, mely tartalmazott minden olyan készüléket és gépegységet, amelyek egy koeszerű hidrogénező üzemben is megtalálhatóak. Ezért az így kapott eredmények reális képet adnak valós alapanyagokkal (nem modell elegyekkel) ipari körülmények között is lejátszódó folyamatokról.

Kísérleti tevékenységem során biogázolaj előállítás minden technológiailag szükséges lépését megvizsgáltam, úgymint a trigliceridek heterogén katalitikus hidrogénezését, a hidrogénezés során át nem alakult frakció recirkulációs lehetőségét, a kapott nagy normál-

paraffin tartalmú bio-paraffin elegy (nBGO) izomerizációs minőségjavítási lehetőségét. Ezen kívül tanulmányoztam a hidrogénezés során kapott n-BGO és az izomerizációs minőségjavítás során kapott i-BGO fosszilis dízelgázolajokba való bekeverhetőségét.

1. IRODALMI ÖSSZEFOGLALÓ

Ebben a fő fejezetben a biomotorhajtóanyagokat és az EU irányelveket, a biogázolaj fogalmát, előállítási lehetőségeit, az ezekhez javasolt katalizátorokat, műveleti feltételeket és a biogázolaj felhasználhatóságát ismertetem.

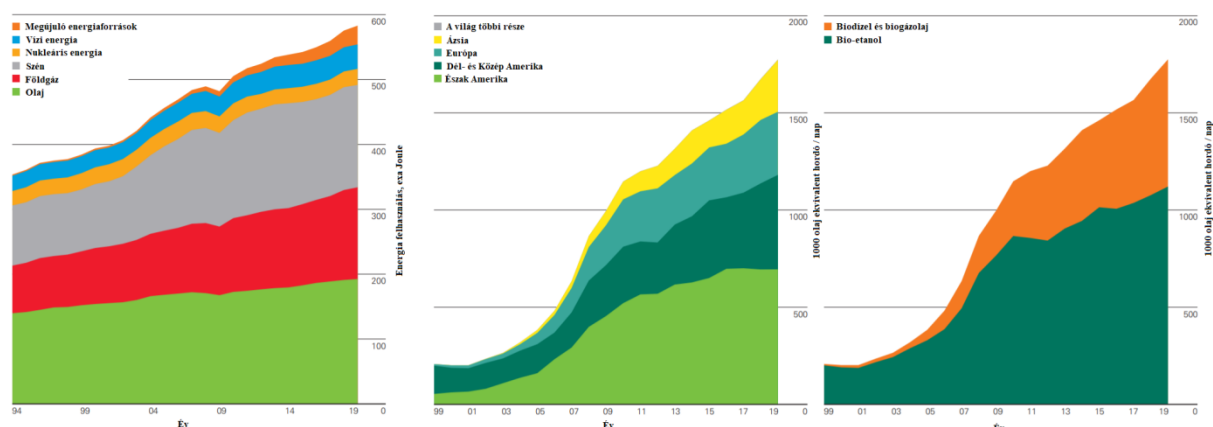
1.1. Bio-motorhajtóanyagok fogalma és az EU direktívák

Bio-motorhajtóanyagoknak nevezzük a biomassza alapon előállított, a különböző belsőégésű motorok működési feltételei között energiaátadására alkalmas anyagokat. A közlekedési szektor, beleértve a személyi közlekedést és ipari szállítmányozást is a teljes energiafogyasztás megközelítőleg 30 %-át adja az Európai Unió országaiban [1-3].

A 2003/30/EC direktíva előírta, hogy a szállítmányozási szektor energia fogyasztásának 2005-ben 2 %-át, 2010-re pedig 5,75 %-át megújuló forrásból kell fedezni. Továbbá az üvegházhatást okozó gázkibocsátást 20 %-kal kell csökkenteni a bázisévhez (2005) képest, az elsődleges energia felhasználás 20 %-át megújuló forrásból kell fedezni és a teljes energiafogyasztást 20 %-kal kell csökkenteni a bázisévhez képest [4]. A 2009/28/EC direktíva szerint, 2020-ig a szállítási szektor energiaigényének 10 %-át megújuló forrásból kell származtatni [5]. Az Európai Unió hosszú távú tervei szerint 2040-ig a teljes energia felhasználás 27 %-át megújuló forrásból kívánja fedezni [6]. Ennek megvalósításához és ahhoz, hogy az energetikai célú növénytermesztés ne versenyezzen az élelmiszer és takarmányozási célú növénytermesztéssel, mindenképpen szükséges hulladékok, (ilyen eredetűek lehetnek például a trigliceridek és/vagy zsírsavak) felhasználása is [7-12]. A folyamatos fejlesztések következtében az előállítás költsége 20 – 30 %-kal is csökkenhet, ami jelentősen növelheti e hajtóanyagok gazdasági potenciálját. A bio-motorhajtóanyagok felhasználásának ösztönzésével és felhasználásával 2008-ban $16,4 \cdot 10^6$, majd 2009-ben $26,6 \cdot 10^6$ CO₂ kibocsátás csökkenést eredményezett a 2007 évhez képest. A bio-motorhajtóanyag felhasználás 10,8 ktoe/év-vel növekedett 2005-től, ami 2015-re már 4,2 %-os bio-motorhajtóanyag felhasználási részesedést jelentett a teljes motorhajtóanyag felhasználásra vonatkoztatva, továbbá ez összesen 14030 ktoe bio-motorhajtóanyag felhasználást eredményezett [1. táblázat]. Tehát a 2003/30/EC direktíva hatására jelentősen növekedett az Európai Unióban a bio-motorhajtóanyag gyártása és felhasználása [13].

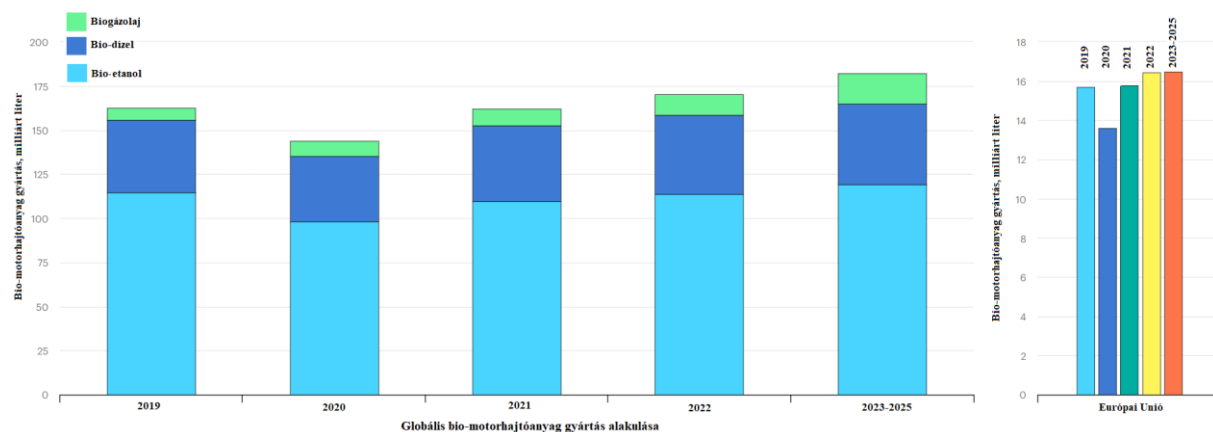
A világ első generációs bio-motorhajtóanyag gyártó kapacitása jelentősen növekedett az elmúlt években. A biodízelgyártó kapacitás 2004-ben $2 \cdot 10^3$ m³ volt, aminek több mint 90 %-

át az EU25 adta. Ezen belül a legnagyobb biodízelgyártó országok: Németország, Franciaország volt. A 2008 őszen elkezdődött világgazdasági válság hatására rövid távon jelentős változások következtek be a motorhajtóanyag igények tekintetében is. A válság kirobbanását követően 2009. évben készült hosszú távú előrejelzések is a gazdaság növekedésének lassulását jósolták 2020 és 2030 (1,7 %-os GDP növekedés évente) között [14]. A 2019-ben kirobbant COVID-19 válság hatására a világ teljes energia igénye 6%-kal csökkent 2019-hez képest, a megújuló energia felhasználás pedig 1%-kal nőtt beleértve a biomotorhajtóanyag felhasználást is [139].



Ábra 1 A világ energia felhasználása és bio-motorhajtóanyag felhasználása 1994 és 2019 között [140]

A világ energia igénye 2019-ben $1,4 \cdot 10^{11}$ TOE volt, ez 51,6%-kal nagyobb, az 1994 évbéli. A világ bio-motorhajtóanyag felhasználása 2019-ben 1776 ezer hordó kőolaj ekvivalens / nap volt, ami 6,5-szeres növekedés 1999-hez viszonyítva.[140]. Ezt szemlélteti a 1. ábra. Ezek alapján jól látható, hogy a világ megújuló eredetű motorhajtóanyag felhasználása folyamatosan növekszik és ez a növekvő trend várható a jövőben is. 2025-ig a világon és az Európai Unióban [141] ezt szemlélteti a 2. ábra.



Ábra 2 A Világ és az európai bio-motorhajtóanyag gyártás alakulása

1. táblázat Az EU28 motorhajtóanyag felhasználásának adatai (1990 – 2015, ktoe) [13]

Megnevezés	1990	1995	2000	2005	2010	2015
Benzin	138 227	138 159	134 0432	115 318	91 755	77 449
Gázolaj	106 291	123 436	153 117	186 031	195 221	200 266
LPG	2 707	3 046	3 653	4 775	5 312	5 890
Teljes felhasználás	278 520	300 387	337 134	357 872	343 116	335 867
Bio-etanol	0,0	24,3	58,2	573,4	2804,6	2680,2
Bio-dízel	5,7	187,4	636,4	2 469,9	10 261,7	11 345,3
Teljes felhasználás	5,7	216,2	709,0	3 198,0	13 104,6	14 030,0

Az Európai Unióban az egyes tagállamok technológiai és gazdasági színvonalának jelentős eltérése miatt, jelenleg nem egységes a bio-motorhajtóanyagok felhasználásának aránya [2]. A bio-motorhajtóanyagok kutatásának és fejlesztésének eredményei jelentős potenciált mutatnak, mind az Európai Unió középdesztillátum igény esetén várható növekedés kielégítésére, mind pedig az Európai Unió azon törekvését illetően, hogy a bio-motorhajtóanyagok felhasználásának további növelésével csökkentsék az import energia függőségét, és a CO₂ kibocsátást [15,16]. A bio-motorhajtóanyagok folyamatos fejlesztésével a jövőben több különböző kategóriájú (hagyományos, fejlett), megújuló forrásból származó bio-motorhajtóanyag keverőkomponens egyidejű felhasználása várható [17,18]. Ezt alátámasztja, hogy az EN 590:2017 szabvány szerint a biodízel legfeljebb csak 7,0 v/v%-ban keverhető be dízelgázolajokba. Ugyanakkor a motorhajtóanyagok 'bio' tartalmának a 2009/28/EC direktíva értelmében legalább 10 %-nak kell lennie 2020-ra.

A bio-motorhajtóanyagok gyártása és alkalmazásának mértéke az EU törvényi szabályozásának hatására jelentősen felgyorsult (1998/70/EC, 2001/77/EC, 2003/17/EC, 2003/30/EC, 2003/87/EC, 2009/28/CE, 2009/30/CE, 2012/27/EU, 2015/1513, COM(2016)767). Mindezek következtében mind a bio-etanol gyártás, mind pedig a biodízel gyártás mértéke jelentősen növekedett az Európai Unióban 1995 és 2015 között. A megújuló energiaigény a világon folyamatosan növekszik, pl.: bioetanol gyártás az USA-ban 2000 és 2008 között, 200 PJ/év-ről 600 PJ/év-re növekedett [19]. Az EU-ban a teljes (összes) végső energiafelhasználásból legalább 32%-nak megújulónak kell lennie (RED II; Renewable Energy Directive, 2018).

A szállítási szektorban felhasznált energia legalább 14%-ának megújulónak kell lennie. A fejlett biomotorhajtóanyagoknak és a biogáz részarányának legalább 0,2%-nak kell lennie 2022-ben, legalább 1%-nak 2025-re és 3,5%-nak 2030-ra a szállítási szektorban felhasznált energiára vonatkoztatva. (Elfogadott alapanyagok; RED II: IX. Melléklet, „A rész”)

1.2. Bio-motorhajtóanyagok csoportosítása

Az EU 2015/1513 direktíva szerint a bio-motorhajtóanyagokat a felhasznált alapanyagok szerint a következőképpen lehet csoportosítani, hagyományos, nem hagyományos, fejlett, nem fejlett / nem hagyományos (2. táblázat).

2. táblázat A bio-motorhajtóanyagok csoportosítása az EU 2015/1513 direktíva szerint

	Egyszeres súly		Kétszeres súly	
	Hagyományos	Nem fejlett	Fejlett	Nem fejlett
Bio-komponens		Alapanyagok, melyek nincsenek más kategóriákban feltüntetve	Alapanyagok, melyek a IX. melléklet A részében találhatóak	alapanyagok melyek a IX. melléklet A részében találhatóak
Példák alapanyagra				
FAME	Repceolaj, napraforgóolaj, pálmaolaj	3. kategóriájú állati zsír	Pontosan nem meghatározott termékek	Csak használsütő olaj vagy állati zsír 1. 2. kategória
Biogázolaj	Repceolaj, napraforgóolaj, pálmaolaj	3. kategóriájú állati zsír	Pontosan nem meghatározott termékek	Csak használt sütőolaj vagy állati zsír 1. 2. kategória
Bio-etanol	Kukorica, cukor, cukorrépa, gabona	Melasz	Nem étkezési vagy takarmányozási célú cellulóz tartalmú alapanyagok	
	Beleszámít a 7%-os részarányba	Nem számít bele a 7%-os részarányba, sem a 0,5%-os fejlett részarányba, de elszámolható a teljes bio-komponens részarányban	Beleszámít a 0,5%-os fejlett megújuló részarányba, de nem kötelező célkitűzés	Nem számít bele a 7%-os részarányba, sem a 0,5%-os fejlett részarányba, de elszámolható a teljes bio-komponens részarányban

A Diesel-motorok hajtására alkalmas bio-motorhajtóanyagok közül a következőkben csak a biogázolajjal (a továbbiakban BGO) foglalkozom.

1.3. A biogázolaj

A következőkben különböző alfejezetekben tárgyalom a biogázolaj alapanyagait és azok alkalmazhatóságát, az előállításra javasolt katalizátorokat és az eljárásokat.

A biogázolaj gázolaj forráspontr tartományú normál- és izoparaffinok elegye, melyet természetes hulladék és/vagy trigliceridek és zsírsavak heterogén katalitikus hidrogénezésével állítanak elő [29]. Ha a felhasználási körülmények azt szükségessé teszik izomerizációs minőségjavítással és vagy adalékolással a CFPP érték csökkenthető.

A biodízel ezzel szemben növényolajokból katalitikus átészterezéssel előállított dízelgázolaj forráspontr tartományú zsírsav-alkil-észterek elegye.

1.3.1. A biogázolaj és alkalmazástechnikai tulajdonságai

A megújuló forrásból származó dízelgázolaj keverőkomponensek közül biodízel (a továbbiakban BD) és BGO a legnagyobb jelentőségű. Ezek alapvető alkalmazástechnikai tulajdonságaiban jelentős eltérés van. Ez magyarázza, például a biodízel dízelgázolajba való bekeverhetőségének korlátozását is (legfeljebb 7,0 v/v%-ig). Desztillációs tulajdonságokat vizsgálva mind BD, mind BGO esetén a forráspontr görbe 10 %-90 %-es meredeksége jelentős mértékben kisebb, mint gázolaj esetén. Ennek magyarázata, hogy mind BD, mind BGO szűkebb molekulatömeg eloszlású frakció.

A legfontosabb tulajdonságok közé tartozik a cetánszám (CN – cetane number) és az égés meleg (LHV - Lower heating value). A BGO mind cetánszám, mind fűtőérték esetében kedvezőbb, nagyobb értékű a BD-nél. Az egy lépésben előállított BGO CFPP értéke magas (kb.: $\geq +20^{\circ}\text{C}$), aminek oka annak kis (általában $<10\%$) izoparaffin koncentrációja. A biodízel CFPP értéke -5°C és -10°C közötti az alapanyag triglicerid zsírsav-szerkezetétől és az alkalmazott alkoholtól függően [20]. A BGO fűtőértéke viszonylag nagy (42-44 MJ/kg közötti) [21,22]. A BD tárolási stabilitása rossz (biodízel indukciós periódusa 1 – 11 óra). Ennek oka az olefines kettőskötések; ezen kívül az észterkötés hidrolízis érzékeny, víz hatására korrozív karbonsavak keletkeznek, melyek károsítják a járművek hajtóanyag ellátó rendszerét, például a nagynyomású hajtóanyag szivattyút és hajtóanyag adagoló egységeket, porlasztókat., stb. A zsírsav-észter molekulák kettőskötései miatt oligomerizációra, polimerizációra hajlamosak, így hosszabb tárolás esetén üledéket képeznek, melyek eltömíthetik a járművek hajtóanyag szűrőjét, és így lerövidül annak csereperiódusa. Biodízel lobbanáspontja $98 - 188^{\circ}\text{C}$ körüli, ami biztonságos kezelést tesz lehetővé.

Biogázolaj esetén a hidrogénező katalitikus átalakítás során a kettőskötéseket telítik, a heteroatomokat eltávolítják; így ennek indukciós periódusa >22 óra, ezért tárolhatósága kiváló. Lobbanáspontja 60°C és 120°C közötti, ami szintén kellően magas a biztonságos kezelhetőséghez.

Kompresszió gyújtású motorok esetén fontos tulajdonság az adott hajtóanyag porlaszthatósága. A szakirodalomban meglehetősen kevés közlemény foglalkozik a dízelgázolajok bio-keverőkomponenseinek ezen tulajdonságaival. Fontos jellemző még az égési tulajdonság (például a koromkibocsátás) és ezeken keresztül a hajtóanyag hatékonyság is. Diesel-motorok hajtóanyagai esetén előnyös a minél nagyobb porlasztási szög és minél kisebb átlagos cseppméret. Ezen tulajdonságokat gázolaj és BGO esetén különböző porlasztási nyomások alkalmazásával Hulkkonen [22] és munkatársai, 0,12 mm-es porlasztócsúcs nyíláson és három különböző befecskendezési nyomás esetén tanulmányozták. A vizsgált gázolaj és BGO alkalmazásával a porlasztási front sebességében, azaz a porlasztási penetrációban jelentős különbség nem volt. BGO esetén kismértékben nagyobb sebességet mértek. Ennek oka lehet a BGO szűkebb molekulatömeg eloszlása, és ezáltal a homogénebb porlasztási viselkedés. Al-Sabawi [23] és munkatársai ezzel szemben azt tapasztalták, hogy BGO esetén nagyobb porlasztási szög és kisebb penetráció volt megfigyelhető. Ennek oka lehet a BGO eltérő viszkozitása és felületi feszültsége [24]. Ezt okozhatta BGO eltérő forrásból történő előállítás vagy az eltérő izoparaffin tartalom is.

Chen [25] és munkatársai számos megújuló eredetű dízelgázolaj keverőkomponens és gázolaj porlasztási tulajdonságait vizsgálták. Megállapították, hogy BD esetén az átlagos cseppméret nagyobb volt, gázolajjal és BGO-val összehasonlítva, azok nagyobb viszkozitása és felületi feszültsége miatt. A porlasztási nyomás növelésével minden vizsgált hajtóanyag esetén csökkent az átlagos cseppméret. A cseppméret csökkent a porlasztási kúpban, mind axiális, mind horizontális irányban a gyors nyomáscsökkenés következtében. A porlasztási penetráció BD esetén volt a legnagyobb, ami a nyomás növekedésével nagyobb lett. Számos közlemény foglalkozik biodízel (BD) tárolási, motorikus és emissziót befolyásoló tulajdonságaival, viszont kevés olyan közlemény található, ami a BD és biogázolaj BGO [26,27] ezen tulajdonságait hasonlítja össze.

1.4. A biogázolaj előállítás alapanyag bázisa

Heterogén katalitikus hidrogénezéssel előállított biogázolaj alapanyagának elvben alkalmas lehet minden természetes/hulladék eredetű zsírsav-észter (pl. trigliceridek) és zsírsavak, például a különböző olajnövényekből nyert olajok, hulladék trigliceridek. Olajnövények azok a növények, melyek magjának olajtartalma meghaladja a 20 %-ot [28].) Az alapanyagokat három fő csoportra oszthatjuk:

1., Étkezési és takarmányozási célra is alkalmas olajnövényekből nyert olajok. Ez Európában jellemzően repce- és napraforgóolaj, továbbá szójaolaj, pálmaolaj, kókuszolaj, stb. [27-35]. [Egy ország domborzati (meghatározó talajtípus) és éghajlati viszonyai (napsütéses órák száma, éves csapadék mennyisége és annak évszakonkénti eloszlása) elsődlegesen meghatározzák, hogy az adott ország milyen olajnövényt tud kedvező hozammal termesztetni.] Európában a repce és a napraforgó az elsődlegesen termesztett olajnövény, míg a trópusi területeken az olajpálma, az Egyesült Államokban szóját termesztenek a legnagyobb mértékben [39, 40].

2., Speciálisan nemesített olajnövényből nyert növényolajok [38-41], valamint a nagy erukasav-tartalmú repceolaj [11-13, 44-43].

3., Hulladék eredetű trigliceridek/zsírsavak. Ezek valamilyen ipari tevékenység melléktermékei, pl. használt sütőolaj, vágóhídi zsiradék [15, 47, 52,], szennyvíztisztítókból származó barnaiszap, halfeldolgozó vagy fehérje feldolgozóiparból származó hulladék zsiradékok stb.

1.4.1. *Használt sütőolajok tulajdonságai és tisztítása*

A használt sütőolaj jelentős mennyiségű és alacsony beszerzési költségű triglicerid/zsírsavforrás. Az EU27-ben 2013-ban a legnagyobb begyűjtők által becsült mennyiség 600 – 1000 kt/év [53]. Nehezíti a feldolgozásukat azok minőségének és összetételének nagymértékű eltérése. A használt sütőolajok összetétele jelentősen függ a sütésre használt növényolaj összetételétől. Ennek megfelelően a használt sütőolajok jellemzően nagy (> 3-5 %) szabad zsírsavtartalmúak továbbá jelentős víz és nitrogén tartalmúak (fehérjék maradványai). A sütés során jellemzően 160 - 180°C-on víz és oxigén jelenlétében a trigliceridek jelentősen degradálódnak. Ennek során a trigliceridek hidrolízisekor di-gliceridek, mono-gliceridek és szabadzsírsavak keletkeznek. A zsírsavak kettőskötései miatt dimerek, oligomerek is keletkeznek. Ezek mennyisége igen nagy, 2 – 30 % közötti érték is lehet. Ez magyarázza a használt sütőolajok tiszta növényolajokhoz viszonyított jelentősen nagyobb viszkozitását[54,55]. Bekövetkezhet a trigliceridek kismértékű termikus krakkolódása is, aminek következtében kisebb szénláncú karbonsavak és aldehidek keletkeznek. Végbemeget a trigliceridek ciklizációja és aromizációja is. Az aromás vegyületek mennyisége nem jelentős 0,2 - 0,6 %, a ciklikus vegyületek mennyisége kb.: 0,2 – 3,8 %. Ezzel együtt a használt sütőolajok jelentős mennyiségű szilárd szennyezőt is tartalmaznak [56]. Mindezek miatt, ezen triglicerid források felhasználásakor szükséges az

előzetes tisztítási eljárás is. Nagyfogyasztók esetén a használt sütőolajok motorhajtóanyag célú újrahasznosítása gazdaságosabb megoldás, mint hulladékként való elhelyezése.

Használt sütőolajok motorhajtóanyag célú heterogén katalitikus hidrogénezése során elsősorban a szilárd szennyezések eltávolítása szükséges. Az alapanyag nagy szabadzsírsav tartalma a víz és az esetlegesen jelen levő, dimerek- és oligomerek valamint ciklikus vegyületek nem vagy csak kismértékben zavarhatják a hidrogénezési reakciókat, jelentősen nem mérgezik a katalizátort.

Ennek megfelelően elég az alapanyagot egy szűrési vagy adszorpciós eljárással megtisztítani a durva szennyeződésektől. A szűrőközeg lehet például vászon, műselyem vagy acélszövet. Ezekkel eltávolíthatóak az olajban levő oldhatatlan vagy szilárd szennyeződések, amelyek eltömíthetik a katalizátor ágyat. Ennél mélyebb tisztítás érhető el adszorberek alkalmazásával [54, 55, 57]. Az ezekkel való tisztítás esetén a szabadzsírsav-tartalom nagy részét is eltávolíthatják, ami katalitikus hidrogénezés esetében felesleges költségnövelő eljárás. Ugyanakkor ez jelentős alapanyagforrás csökkenést is jelent.

1.4.2. Az egyes alapanyagforrások biogázolaj előállítására való alkalmazhatósága

Ezt a tématerületet két fő részre bontva tárgyalom. Ezek az étkezési növényolajok és a hulladék eredetűek (trigliceridek/zsírsavak). Bemutatom, hogy étkezési célú növényolaj előállítás esetén, a különböző finomítási fázisban lévő növényolajok esetén az egyes szennyezők, hogyan befolyásolják annak feldolgozhatóságát. Röviden tárgyalom a használt sütőolaj átalakítását különböző katalitikus rendszerek esetében.

Étkezési és ipari célú olajnövényekből nyert olajok katalitikus oxigén eltávolítása

Kubicka és munkatársai [58] repceolaj gyártás különböző fázisaiban nyert olajok és a feldolgozás alatt keletkező melléktermékek felhasználását és azok szennyezőinek hatását vizsgálták. Ezek a repceolaj finomított (RRO - refined rapeseed oil) (nyálkátlanított étkezési minőségű olaj) és nyers (NRO – net rapeseed oil) (préssel és extrakcióval kapott olaj), vizes nyálkátlanítás során kapott hulladék olaj (WRO – waste rapeseed oil) és a feldolgozás során összegyűjtött hulladék zsiradékok (TG - triglycerides) voltak. (A repceolaj finomítás folyamat ábrája 1. Melléklet 1. Ábrája tartalmazza) (Az alkalmazott katalizátor CoO tartalma 3,0 wt%, MoO tartalma 13,5 wt%, fajlagos felülete 188 m²/g volt.)

A vizsgálat célja elsősorban a különböző minőségű növényolajok katalizátor élettartamára gyakorolt hatásának tanulmányozása volt. Egy-egy alapanyaggal 100 – 150 óra időtartamú kísérleteket végeztek állandó műveleti paraméterek mellett. (T: 310°C, p: 35 bar, LHSV: 2,0 h⁻¹, H₂/alapanyag: 100 mol/mol). A legnagyobb mértékű aktivitás csökkenést hulladék olaj esetén tapasztalták, majd a nyers és finomított alapanyagok következtek. Ennek oka egyértelműen az alapanyagok szennyezőanyag tartalma. A szennyezőket két részre bonthatjuk anionos és kationos szennyezőkre. A kationos szennyezők irreverzibilisen kötődnek a katalizátor aktív centrumaihoz. Így egy folyamatos aktivitás vesztes figyelhető meg, ami előszörban a termékelegyben az oxigéntartalmú közti termékek mennyiségének növekedésében mutatkozik meg. Az anionos szennyezők a foszfolipidek bomlásából keletkező foszfátanionok, melyek a katalizátor felületén lerakódva blokkokat képeznek, végső esetben a reaktorágy eldugulását is eredményezheti.

Vizsgálták továbbá az oxigéntartalmú köztitermékek keletkezését a különböző alapanyagok és tiszta olajsav esetén is. Megállapították, hogy tiszta olajsav feldolgozása esetén az oxigéntartalmú köztitermékek mennyisége közel megegyezett a finomított növényolajok esetén mért értékkel. Tehát az alapanyag szabadzsírsav tartalma nem befolyásolja a katalizátor dezaktiválódását, hanem csakis annak szennyező tartalma, mint pl.: alkáli kationok, foszfatidok. Megállapították, hogy ha alkáli kationok vannak jelen az alapanyagban, akkor azok irreverzibilisen kötődhetnek a katalizátor aktív helyeihez, és csökkentik annak hidrogénező aktivitását [58].

A növényi olajokban lévő foszfolipidek kettős hatást fejtenek ki a katalizátor aktivitás vesztesének szempontjából. Ha alkáli kationok is jelen vannak, foszfátok alakulnak ki, amelyek lerakódást okoznak, eltömik a katalizátorok pórusait és csökkentik a fajlagos felületet. Ha alkáli kationok nincsenek megfelelő mennyiségben jelen, a foszfolipidek a katalitikus rendszerben foszforsavvá alakulnak át, melyek katalizálják az oligomerizációs reakciókat, ami szintén lerakódásokat, kokszképződést okoz a katalizátorágyon.

Hulladék eredetű trigliceridek katalitikus oxigéneltávolítása

A használt sütőolaj motorhajtóanyag célú heterogén katalitikus hidrogénezése több szempontból is nagy jelentőségű. Az alapanyag, mint hulladék eredetű alapanyag az Európai Unió által előírt megújítható eredetű energiahordozók részarányának számítása esetén kétszeres súllyal kerül elszámolásra, valamint ezen alapanyag felhasználásával tovább szélesíthető a bio-motorhajtóanyagok előállításának alapanyag bázisa. Használt sütőolaj

motorhatóanyag célú heterogén katalitikus átalakításáról a szakirodalomban csak viszonylag kevés cikket közöltek [21,56-62], így ezen tématerület kutatása is kiemelt jelentőségű.

A használt sűrűolajok motorhajtóanyag célú heterogén katalitikus hidrogénezése során a katalizátor kiválasztása az egyik döntő tényező. A kereskedelmi forgalomban beszerezhető hidrogénező katalizátorokat különböző alapanyagok feldolgozására alkalmazzák.

Bezergianni és munkatársai [64] három különböző katalizátor alkalmazhatóságát vizsgálták; hagyományos $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ hidrogénező (HDT) katalizátort, (elsősorban középpárlatok kén- és nitrogén eltávolítására alkalmazott katalizátort, ilyen pl.: Haldor Topsoe TK-571,(TK-575), $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ közepes szigorúságú hidrokrakkoló (MID-HDC) katalizátor (pl.: Albemarle KF-840) és hidrokrakkoló (HDC) $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátort (3. táblázat). A kísérletek során állandósult állapotnak azt tekintették, ha a termék sűrűsége két egymást követő napon állandó volt. A kísérletek során ez általában 4 - 6 nap után következett be. A H_2 /alapanyag arány HDT és MID-HDC katalizátorok esetén $506 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$ volt, HDC katalizátor esetén $1013 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$. Vizsgálták a kapott termékek összetételét (benzin és gázolaj), sűrűségét, brómszámát. Nem vizsgálták viszont azok alkalmazástechnikai tulajdonságait, mint pl.: cetánszám és CFPP érték.

3. táblázat Az elért konverzió, biogázolaj és benzin hozamok ($T=370^\circ\text{C}$, HDT, MID-HDC esetén a nyomás 82,7 bar, H_2/CH arány $506 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$, HDC esetén nyomás 140 bar, H_2/CH arány $1013 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$)

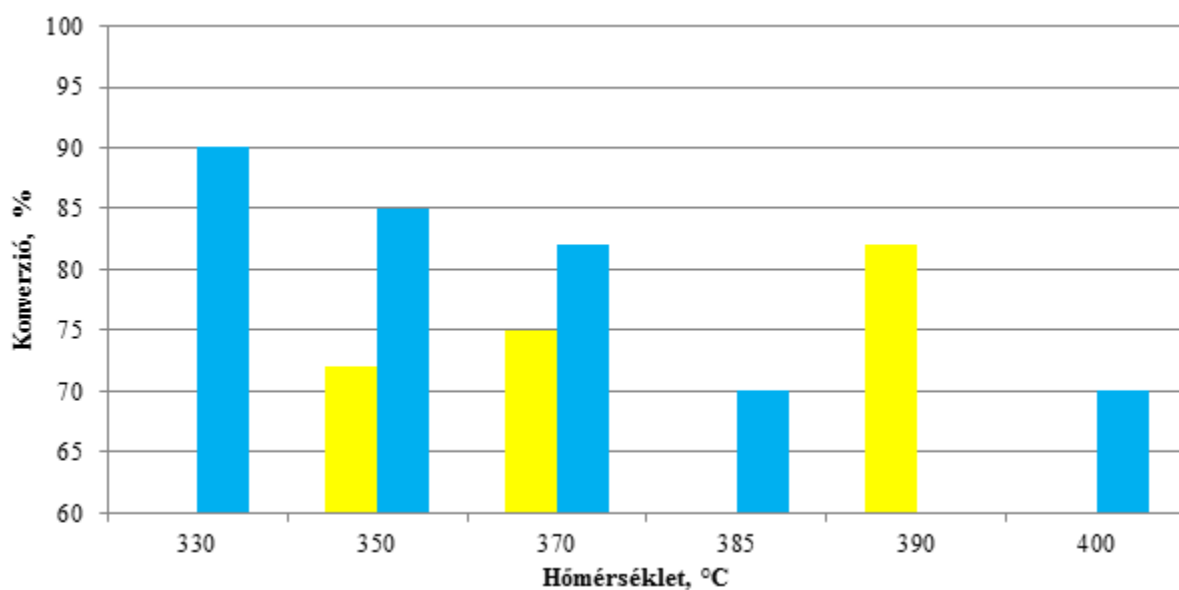
Alkalmazott katalizátor		Konverzió, %	Biogázolaj hozam, %	Benzin hozam, %
HDT	$\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$	90	79	2
MID-HDC	$\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$	82	41,5	3,5
HDC	$\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$	47	70	5,2

A $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ HDT katalizátor [62,63] esetén részletesebb vizsgálatokat is végeztek. A $330 - 398^\circ\text{C}$ -on lefolytatott kísérletek eredményei alapján megállapították, hogy a konverzió és a dízelgázolaj hozam a növekvő reaktor hőmérséklettel csökkent. Ezzel szemben a krakkoló aktivitás, így a benzinhozam a hőmérséklet növekedéssel nagyobb lett. Ezt azzal magyarázták, hogy a hidrokrakkoló reakciók versenyeznek a hidrogénező reakciókkal. Ezt a megfigyelést alátámasztották a termékek desztillációs tulajdonságai is. A katalizátor hőmérséklet növekedésével a termékek kezdőforráspontja csökkent. A heteroatomok (kén, nitrogén) eltávolítása minden hőmérsékleten teljes mértékben végbement, az oxigén eltávolítás 370°C -on teljes volt [62].

A termékek szénhidrogén összetétele alapján megállapították, hogy a katalizátor hőmérsékletének növelésével (a C_{18}/C_{17} arányból számítva) az oxigéneltávolítás mechanizmusa HDO irányába tolódott el.

A katalizátor magasabb hőmérsékleten mutatott nagyobb krakkoló aktivitása miatt a páros és páratlan szénatomszámú paraffinokból számított reakció mechanizmusok aránya nem tükrözi megbízhatóan a valós reakció mechanizmusok arányát. Az izoparaffinok mennyisége a hőmérséklet növelésével nagyobb lett. A szerzők a cikkben külön nem tértek ki rá, de ez kedvez a biogázolaj hidegoldali tulajdonságainak [63].

Részletesen vizsgálták továbbá az előbb említett HDC katalizátor [59] esetén a reakció paraméterek hatását is. A nyomás minden esetben 140 bar, a hőmérséklet 350°C és 390°C közötti, a folyadékterhelés 0,5 h⁻¹ és 2,5 h⁻¹ közötti, H₂/szénhidrogén arány 1013 Nm³/m³ volt. Összefoglalva a hőmérséklet növelésével a konverzió és a benzinhozam növekedett, a gázolaj pedig egy határ hőmérsékletet elérve (370-390 °C) csökkent, a krakkoló reakciók előtérbe kerülése miatt (3.-5. ábra). A folyadékterhelés növelésével a biogázolaj hozama kismértékben, a benziné nagyobb mértékben csökkent.

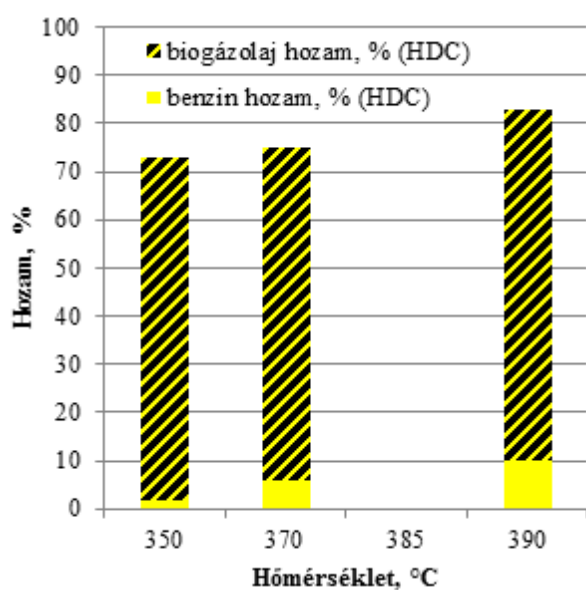


3. ábra Konverziók alakulás a hőmérséklet függvényében
(HDT H₂/CH 506Nm³/m³, HDC H₂/CH 1013Nm³/m³)
(■ NiMo/HDC, ■ NiMo/HDT)

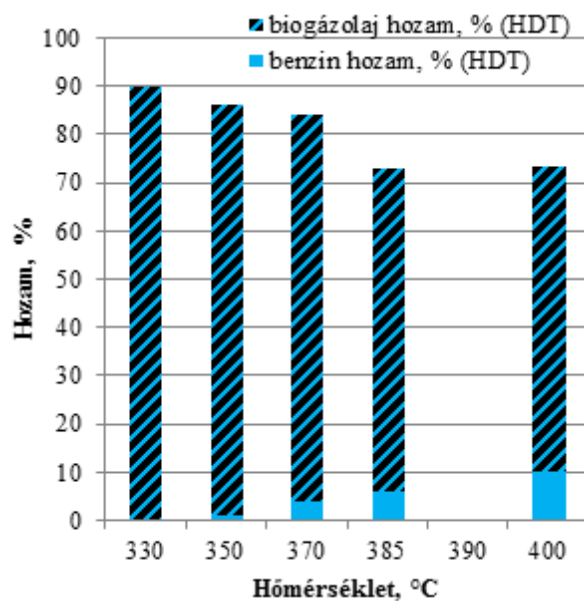
Mind a három hőmérsékleten tartamkísérletet (kb. 30 napon át) is végeztek a katalizátor dezaktiválódásának meghatározására. 350°C-on 26 nap elteltével a konverzió nem csökkent, 370°C-on 34 nap elteltével 3 %, 390°C-on 37 nap elteltével pedig 7 % volt a konverzió csökkenése [59].

Vizsgálták a használt sütóolaj két lépésben történő feldolgozásának lehetőségét is [65]. Az első lépésben egy hidrogénező oxigén eltávolítás során gázolaj forráspont tartományú normálparaffin dús elegyet állítottak elő. Erre a kereskedelmi forgalomban is beszerezhető gázolaj kéntelenítő ($\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$) katalizátort alkalmaztak. A műveleti paraméterek a következők voltak: 330°C , 83 bar, folyadékterhelés $1,0\text{ h}^{-1}$, H_2 /szénhidrogén arány: $510\text{ Nm}^3/\text{m}^3$. Az így előállított bioparaffin elegy minőségét izomerizációval javították.

A második reaktorban egy MHC ($\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$) katalizátort alkalmaztak. A katalizátor csak kis mennyiségű zeolitot tartalmazott, ezért viszonylag mérsékelt savasságú volt. A katalizátor aktivitásának fenntartása érdekében az alapanyaghoz DMDS-ot (dimetil-diszulfid) adtak. Három kísérletsorozatot végeztek: hőmérséklet 310°C , 330°C , 350°C , nyomás: 83 bar, H_2 /alapanyag arány: $500\text{ Nm}^3/\text{m}^3$. A hőmérséklet növelésével csökkent a biogázolaj hozam (310°C esetén 92 % volt, míg 350°C esetén már csak 8 %), ezzel együtt jelentősen csökkent a kapott termékelegy zavarosodás pontja (310°C esetén 18°C volt, 350°C esetén már -62°C) [65].



4. ábra Hozamok alakulása a hőmérséklet függvényében
NiMo/HDC katalizátor esetén
(HDT H_2/CH $506\text{ Nm}^3/\text{m}^3$, HDC H_2 /alapanyag $1013\text{ Nm}^3/\text{m}^3$)



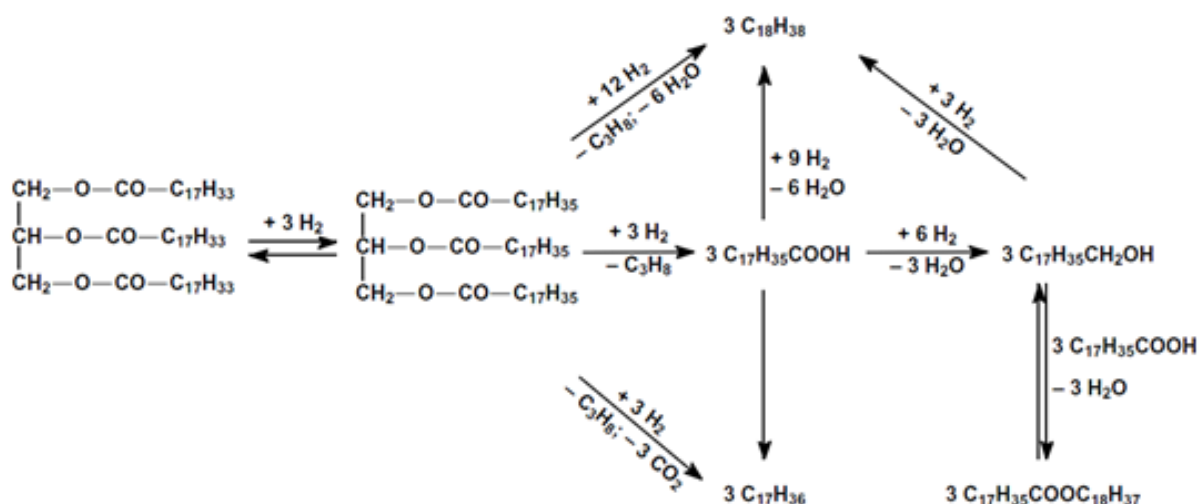
5. ábra Hozamok alakulása a hőmérséklet függvényében
NiMo/HDT katalizátor esetén
(HDT H_2/CH $506\text{ Nm}^3/\text{m}^3$, HDC H_2 /alapanyag $1013\text{ Nm}^3/\text{m}^3$)

Az előzőeket összefoglalva használt sütóolaj és más eredetű, nem csak triglicerideket tartalmazó alapanyagok hidrogénező katalizátorokon motorhajtóanyagok keverőkomponensekké való átalakítására tettek kísérletet a szerzők. Nem minden esetben vizsgálták a katalitikus rendszer hosszú távú teljesítő képességét (legalább 1000 órás tartam kísérlettel),

és az alapanyagok katalizátor aktivitására gyakorolt hatását, csak a néhány órás reakcióidő során nyert termékfrakciók összetételét vizsgálták, és ebből vontak le következtetéseket. A továbbiakban szükséges ennek a katalitikus rendszernek a hosszú távú vizsgálata ipari alkalmazhatóság szempontjából. Ugyanakkor ezen triglicerid tartalmú alapanyag felhasználásával szélesíthető a megújuló motorhajtóanyag, ezen belül a dízelgázolaj keverőkomponensek gyártásának alapanyag bázisa. A használt sütőolaj, mint alapanyagforrás 50 – 70 %-kal is olcsóbb lehet, mint más elsődlegesen előállított növényolajoké. [66].

1.5. Az oxigéneltávolító reakciók mechanizmusa, és az azt befolyásoló tényezők

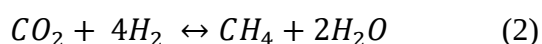
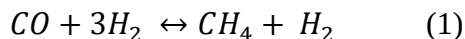
Biogázolaj előállítása során az alapanyagként alkalmazott természetes trigliceridek kettőskötéseinek telítése, a propilén lehasítása, majd annak hidrogénezése és az oxigénatomok teljes eltávolítása szükséges. A hidrogén jelenlétében történő oxigéneltávolítás alapvetően három fő reakció úton játszódhat le: a HDO (vagy hidrogenolízis) során a trigliceridek oxigénatomjait víz formájában távolítják el; a keletkezett normál-paraffinok és izoparaffinok szénatomszáma megegyezik az alapanyag triglicerid zsírsavláncainak szénatomszámával. A DCO (dekarbonilezés) és DCX (dekarboxilezés) során a triglicerid oxigéntartalmát, víz, CO, illetve CO₂ formájában távolítják el; a keletkezett normál- és izoparaffinok szénatomszáma eggyel kisebb, mint az alapanyag triglicerid oldalláncának szénatomszáma. A trigliceridek oxigéneltávolításának reakció sémáját 6. ábra szemlélteti.



6. ábra Trigliceridek oxigéneltávolításának egyszerűsített reakció mechanizmusa [78]

A természetben előforduló trigliceridek mindig páros szénatomszámúak, így a termékelegyenben előforduló páratlan szénatomszámú paraffinok csak DCO, DCX vagy krakkoló reakciókból származhatnak, tehát a páros és páratlan szénatomszámú paraffinok aránya alapján következtethetünk a HDO és DCO+DCX reakciók arányára.

A reakció mechanizmus és a reakció utakat befolyásoló tényezők ismerete kiemelt fontosságú. A HDO reakció út esetén a trigliceridek oxigéneltávolításának a legnagyobb az elméleti hidrogén szükséglete (a sztöchiometriai hidrogén szükséglet erősen függ az alapanyag triglicerid kémiai szerkezetétől, annak oldalláncainak hosszától és a kettőskötések számától); értéke megközelítőleg $320 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$. Ezen reakció esetén érhető el a legnagyobb elméleti biogázolaj hozam, kb.: 82 % alapanyagtól függően. (DCO és DCX reakció út esetén kisebb a reakció hidrogén felhasználása, kb.: 150 - 200 Nm^3/m^3 , ezen kívül kisebb az elérhető biogázolaj hozam is (kb.: ~76 % alapanyagtól függően.) Ennek oka a reakciók során bekövetkező szénatomszám csökkenés. Ezeket figyelembe véve mind a hozam, mind a hidrogén felhasználás fontos szempont ipari megvalósítás esetén. Hidrogénfogyasztást befolyásoló paraméter lehet továbbá a metanizáló reakciók különböző mértékű lejátszódása is, ami szintén hidrogénfogyasztást eredményez (1, 2 egyenlet).



A HDO és DCO, DCX reakció utak egymáshoz viszonyított arányát több tényező is erősen befolyásolja, mint pl.: az alkalmazott katalizátor. Pt-C katalizátor esetén az oxigéneltávolítás főként DCO, DCX reakció úton játszódik le [87].

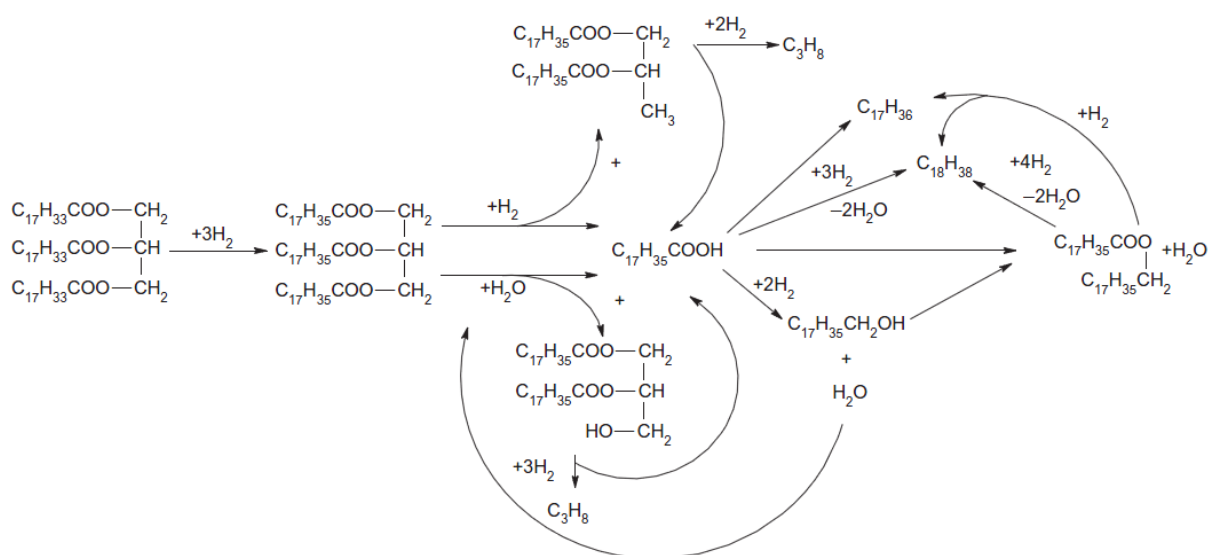
Egy általános szulfid állapotú HDS katalizátor esetén mind HDO, mind HDC reakciók lejátszódnak, függően a reakció paramétereiktől. A trigliceridek oxigén eltávolítását részletesen vizsgálva a konszekutív és kompetitív reakciók játszódhatnak le.

A kettőskötések telítése, majd karbonsavak, alkoholok keletkezése, egymással párhuzamosan végbemenő hidrogenolízis (HDO) (melynek termékei alkánok), dekarboxilezés és dekarbonilezés játszódik le [69,88].

A következőkben egy idealizált triglicerid molekula (mely csak C_{18} zsírsavakat tartalmaz) esetében mutatom be a trigliceridek oxigéneltávolítása során lejátszódó reakciókat. Első lépésként megtörténik a kettőskötések telítése, majd az észterek teljes vagy részleges hidrogénezése, mely során di-gliceridek, mono-gliceridek és karbonsavak keletkeznek. Ezt követően a keletkezett karbonsavakból az oxigénatomok eltávolításakor vagy páros

szénatomszámú paraffinok (HDO reakció út), vagy dekarbonilezéssel, dekarboxilezéssel páratlan szénatomszámú nyíltláncú alkánok keletkeznek (DCO, DCX reakció út) [69,89,90]. Figyelembe véve, hogy folyamatos üzemű csőreaktorok esetén a katalizátor felületén lejátszódó reakciókban részt vevő anyagmennyiségekhez képest a folyadékfázisban nagy H_2 felesleg van jelen, a reakciókban elfogyott alapanyag komponensek a folyadékfázis és a katalizátor felület közötti diffúziós folyamatokban azonnal pótlódnak. Így az alapanyagokat, azon belül is a hidrogént a reakcióban nagy feleslegben jelen lévő alapanyagnak tekinthetjük. Ebben az esetben a következő egyszerűsítést tehetjük meg (egyenlet 3, 4). A reakciót pszeudó elsőrendűnek tekinthetjük, továbbá a trigliceridek hidrogénezése a vizsgált reakció körülmények között irreverzibilis.

A keletkező páros és páratlan (heptadekán, C_{17} , oktadekán C_{18}) paraffinok egymáshoz viszonyított arányából következtethetünk a lejátszódó HDO és DCO, DCX reakciók arányára, ami értékes információt szolgáltat az adott katalitikus rendszerről. Viszont a reakció mechanizmus jobb megértése céljából a reakcióban keletkező oxigéntartalmú köztitermékek mennyiségét kell megvizsgálni különböző triglicerid konverziók esetén. A köztitermékeket három fő részre oszthatjuk: karbonsavak (sztearinsav és palmitinsav), alkoholok (oktadekanol és hexadekanol) és ezek észterei. A sztearil-sztearát megjelenése egyértelmű bizonyítéka annak, hogy a trigliceridek hidrogénezése során karbonsavak és alkoholok is keletkeznek [69,90], majd ennek hidrogenilízisével is paraffinok képződnek (7. ábra).



7. ábra Egy C_{18} oldalláncot tartalmazó triglicerid hidrogénezése során lejátszódó reakciók [91]

Abban az esetben, ha megfelelő mennyiségű hidrogén áll rendelkezésre a trigliceridek kettőskötésének telítése mindig megtörténik a triglicerid molekula észter kötésének

hidrogénezése előtt, mert az olefines kettős kötések reakció sebességi állandója jóval nagyobb, mint az észterkötések hidrogénezése. Ennek lehetősége lényegében elhanyagolható. Ha kevés a hidrogén, telítetlen karbonsavak és alkoholok (alkenolok, alkinolok) keletkeznek. Ezekből ciklizációs reakciókban 17 vagy 18 szénatomszámú ciklikus vagy szubsztituált ciklikus karbonsavak, majd további dehidrogénezéssel aromás karbonsavak vagy szubsztituált aromás karbonsavak keletkezhetnek [92-94].

Kísérletei során Da Rocha Filho [92] NiMo/Al₂O₃ katalizátort alkalmazott, és vizsgálta a különböző mennyiségű telítetlen kötést tartalmazó alapanyagok esetén lejátszódó reakciókat. Magas hőmérsékleten és viszonylag nagy nyomáson (430°C, 140 bar) nagy mennyiségű ciklikus szénhidrogén keletkezését figyelte meg. Seoki Ki Kim [94] és munkatársai GCxGC-TOFMS alkalmazásával szintén ciklikus és aromás vegyületeket mutattak ki a termékelegyen.

1.5.1. *A katalizátorhordozó hatása a reakció mechanizmusra*

A katalizátorhordozó egyik feladata a megfelelő fajlagos felület biztosítása. Ezen kívül a katalizátorhordozó és az aktív fém közötti kölcsönhatások következtében a katalizátorhordozó erősen befolyásolja az alkalmazott katalizátor tulajdonságait, mint pl. fajlagos felület, fém-diszperzitás, átlagos pórusátmérő és térfogat, savasság, termikus és mechanikai stabilitás. Megfelelő pórusméret szükséges, hogy a reaktánsok beléphessenek a pórusokba, és hozzáférjenek a katalizátor aktív felületéhez. Ez főleg nagy molekulatömegű anyagok, mint trigliceridek hidrogénezésekor keletkező karbonsavak esetén fontos.

Priecel [74] és munkatársai hagyományos és mezopórusos alumínium-oxidot impregnáltak nikkal és molibdén sókkal, majd ezek oxigéneltávolító képességét vizsgálták repceolaj alapanyag esetén. A hagyományos alumínium-oxid katalizátorhordozó fajlagos felülete 255 m²/g volt, a mezopórusos változaté pedig 520 m²/g. Az alkalmazott hordozók nikkal (3 wt%) és molibdénnel (6 wt%) való impregnálása után a fajlagos felületük jelentősen csökkent (hagyományos alumínium-oxid esetén 25 %-kal; 193 m²/g, mezopórusos változat esetén 48 %-kal; 273 m²/g), továbbá csökkent a pórustérfogat is. A katalizátorok UV-VIS spektroszkópiás vizsgálati eredményi alapján megállapították, hogy mezopórusos hordozó esetén elhanyagolható mértékben, de több van jelen a felületen az oktahedrális nikkal és kobalt egységekből: nem volt szignifikáns különbség a Ni és a Mo egységek eloszlásában. A kísérleteket 260 – 280°C hőmérséklet, 35 bar nyomás, 1350 Nm³/m³ H₂/alapanyag arány, 1,0 – 4,0 h⁻¹ WHSV alkalmazásával végezték. A kísérletek során a katalizátor szulfid állapotban

volt. Megfigyelték, hogy mezopórusos NiMo/Al₂O₃ katalizátor aktivitása azonos körülmények között szignifikánsan nagyobb volt, mint a hagyományos NiMo/Al₂O₃ katalizátoré. Mivel a katalizátorok előállítását (impregnálást) azonos módon végezték és a két katalizátor fémtartalma szintén azonos volt, a katalizátorok teljesítőképességében levő különbségeket csak a hordozónak tulajdonították. A mezopórusos Al₂O₃ hordozó nagyobb fajlagos felülete miatt nagyobb fémdiszperzió érhető el [74].

Kubicka és munkatársai [95] három, iparilag is széles körben alkalmazott hordozó felhasználásával előállított NiMo katalizátor oxigéneltávolító aktivitását vizsgálták. Az általuk alkalmazott katalizátorok főbb tulajdonságai a 4. táblázatban találhatók. Kísérleteik során Al₂O₃-ot SiO₂-ot és TiO₂-ot impregnáltak nikkkel és molibdén sókkal. Az így elkészített katalizátorok 3,3 % nikkelt és 15 % molibdént tartalmaztak. A kísérleteket a következő műveleti paraméter kombinációkon végezték: hőmérséklet: 260 – 300°C, nyomás: 35 bar, WHSV 2,0 – 8,0 h⁻¹ közötti, H₂/alapanyag arány: 1350 Nm³/m³; a kísérletek során a katalizátor szulfid állapotban volt.

4. táblázat Az alkalmazott katalizátorok főbb fizikai és kémia tulajdonságai [95]

Katalizátor	BET fajlagos felület, m²/g	NH₃-TPD mmol/g	H₂-TPR mmol/g	Kéntartalom, wt%	Széntartalom, wt%*
NiMo/SiO₂	343	108,1	3,0	15,6	5,6
NiMo/Al₂O₃	177	98,3	3,1	9,8	5,9
NiMo/TiO₂	117	54,1	3,7	7,1	5,5

*a használt katalizátorok felületén mért karbon lerakódás

A fajlagos felületek nagyságából következtethetünk a fémdiszperzió nagyságának sorrendjére a katalizátorok között: ez ennek megfelelően a következőképpen alakult NiMo/TiO₂ < NiMo/Al₂O₃ < NiMo/SiO₂. A TiO₂ esetén széles (3 nm) pórus nagy számban volt jelen, a másik két hordozó esetén viszonylag szűk póruseloszlás volt megfigyelhető; SiO₂ esetén jellemzően 6 nm, Al₂O₃ esetén jellemzően 9 nm átlagos érték volt. Mind a három esetben a pórusok nagysága megfelelő, hogy a triglicerid molekula belépjen.

Hőmérséklet programozott hidrogén redukcióval vizsgálták a hordozó és az aktív fém közötti kölcsönhatás erősségét, valamint az aktív fázis kristálméretét. Legkönnyebben redukálható a TiO₂ tartalmú, mert ebben az esetben a leggyengébb a kölcsönhatás a hordozó és az aktív fém molekulái között, és a legnagyobb az aktív fázis kristálmérete. Ezt alátámasztja a katalizátoron mérhető legkisebb kéntartalom is. A redukálhatóság szempontjából a SiO₂ hordozós katalizátor volt a legkevésbé stabil. Az Al₂O₃ hordozó

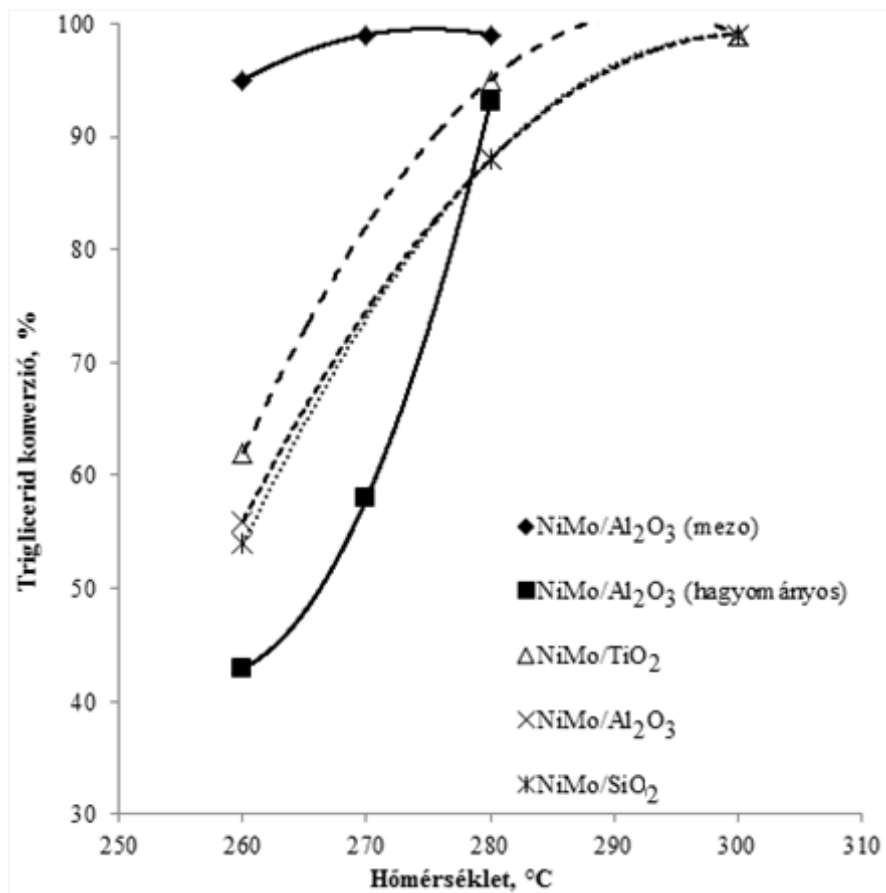
bizonyult a legstabilabbnak. Hőmérséklet programozott NH_3 deszorpcióval a SiO_2 hordozójú katalizátor savassága volt a legnagyobb.

Repceolaj oxigéneltávolítása során a konverzió és a szénhidrogén szelektivitás mind a három katalizátor esetén a hőmérséklet növekedésével nagyobb lett. A legnagyobb konverziót TiO_2 tartalmú katalizátoron érték el. A konverzió értéke a katalizátorok savasságának sorrendjében is változott. A reakcióban keletkező oxigéntartalmú köztermékek összetételének vizsgálatával megállapították, hogy SiO_2 hordozó esetén alkoholok nem keletkeztek a reakcióban. Tehát a hidrogénezés sebességét az alkalmazott hordozó is egyértelműen befolyásolja. Ennek megfelelően SiO_2 hordozó esetén az oxigéneltávolítás jellemzően DCO, DCX reakció úton játszódott le [95].

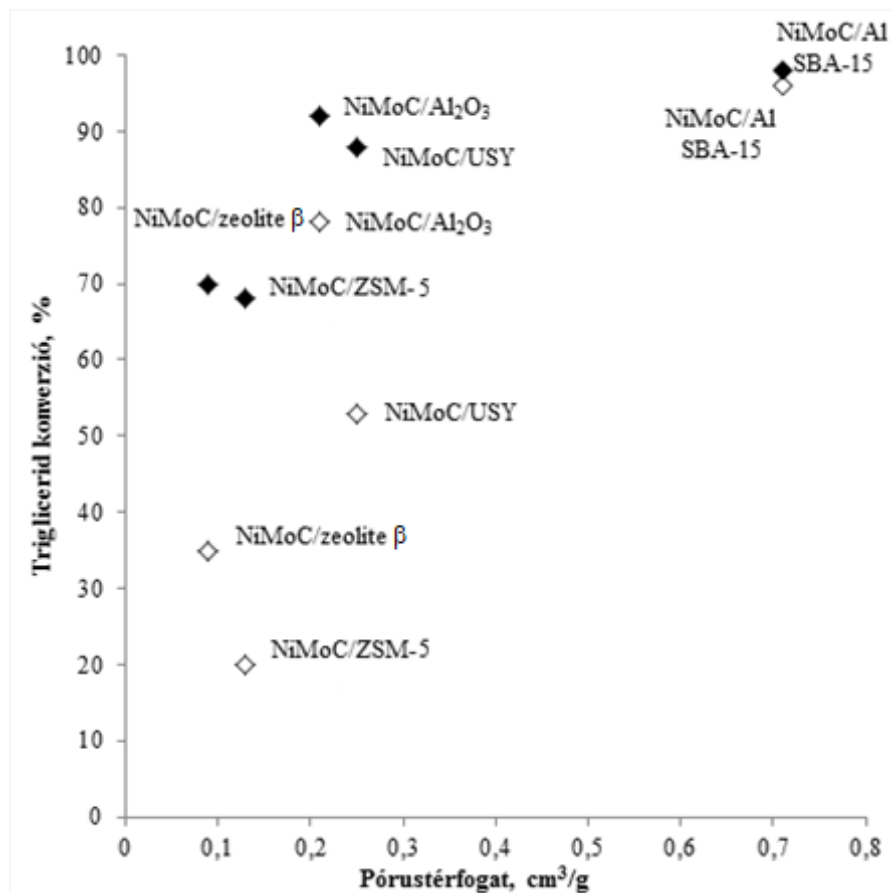
A használt katalizátorok széntartalmának vizsgálatával megállapították, hogy a katalizátorok dezaktiválódása (kokszolódása) azonos mértékben ment végbe mind a három katalizátor esetén.

Wang és munkatársai [75] különböző mezopórusos zeolit hordozókat alkalmaztak NiMoC (NiMo karbid) hidrogénező katalizátorok előállítására. A katalitikus kísérletek műveleti paraméterei a következők voltak: 400°C hőmérséklet, 45 bar nyomás (nem tettek említést a folyadékterhelés és a H_2 /alapanyag arányról). 5 különböző hordozón előállított azonos fémtartalmú katalizátorok oxigéneltávolító aktivitását és termék szelektivitását vizsgálták (8. és 9. ábra). Mezopórusos és $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ hordozó esetén tapasztalták a legkisebb gázhozamot, és a nagyobb biogázolaj hozamot és szelektivitást is a zeolit hordozós katalizátorokhoz képest. Ennek magyarázata, hogy a savasabb jellegű zeolit katalizátorokon nagymértékben krakkoló reakciók is lejátszódtak a hidrogénező oxigéneltávolító reakciók mellett [75].

A kísérleti eredményekből kitűnik, hogy nagyobb pórustérfogatú katalizátorok esetén nagyobb konverzió érhető el, továbbá közel azonos pórustérfogatú katalizátorok esetén (β -zeolit és ZSM-5) a savasabb karakterű katalizátoron kisebb a konverzió és a biogázolaj hozam, a mellékreakcióként lejátszódó krakkoló reakciók miatt. A hordozó tulajdonképpen jelentősen befolyásolja az adott katalizátorokon a végbemenő oxigéneltávolító reakciók mechanizmusát, a HDO vagy DCO, DCX reakciók részarányát. A reakció utakat elsősorban a katalizátor savassága befolyásolja. Savasabb katalizátorok esetén az oxigéneltávolítás nagyobb mértékben játszódik le DCO, DCX mechanizmussal, mint HDO mechanizmussal. Ezt támasztják alá Kubicka és munkatársainak kutatási eredményei is. Ők különböző hordozós NiMo katalizátor hidrogénező aktivitását vizsgálták. Ezek főbb tulajdonságait a korábbi 4. táblázat tartalmazza. Megállapították, hogy savasabb katalizátor esetén az oxigéneltávolítás nagyobb mértékben megy végbe DCO, DCX reakcióval.



8. ábra A triglicerid konverzió különböző hordozók esetén



9. ábra A konverzió és biogázolaj szelektivitás különböző katalizátorhordozók esetén
(◆ konverzió,%. ◇ biogázolaj szelektivitás, %)

Ennek magyarázata, hogy savas katalizátoron nagyobb valószínűséggel következik be a trigliceridek hidrogénezésének közttitermékeként keletkező karbonsavak hidrokraakolása vagy dekarboxilezése, mint a karboxil-csoport szelektív hidrogénezése. Továbbá vizsgálataik alapján megállapították, hogy a savasabb hordozójú katalizátor esetén alkoholok is keletkeznek, ami a HDO reakció út közttiterméke. Ezt azonban csak nagyon kis mértékben figyelték meg. A katalizátor savassága jelentősen befolyásolja az adott katalizátor aktivitását és termék szelektivitását is.

A katalizátorok fajlagos felületének növekedésével (ami nagyobb fémdiszperziót tesz lehetővé) a fémdiszperzió javulásával nő az adott katalizátor aktivitása [74,95]. Jelentősen befolyásolja a katalizátor aktivitását a pórustérfogat is. Ezt támasztják alá Priecel [74] és Wang [75] kutatásai is. Munkájuk során különböző pórustérfogatú katalizátorok oxigéneltávolító aktivitását vizsgálták. Megállapították, hogy a nagyobb pórustérfogatú katalizátorok esetén azonos reakció feltételek mellett jobb konverzió érhető el. Ezt szemlélteti a korábbi 8. és 9. ábrák az 5. táblázat.

5. táblázat Különböző hordozójú NiMo katalizátorok főbb fizikai kémiai tulajdonságai [75]

Katalizátor	BET fajlagos felület, m ² /g	NH ₃ -TPD, mmol/g	H ₂ -TDR, mmol/g	pórustérfogat, (cm ³ /g)	Ni, Wt%	Mo, Wt%
NiMo/SiO ₂	343	108,1	3		3,3	15
NiMo/Al ₂ O ₃	177	98,3	3,1		3,3	15
NiMo/TiO ₂	117	54,1	3,7		3,3	15
NiMo/Al ₂ O ₃ (hagyományos)	193			0,36	3	6
NiMo/Al ₂ O ₃ (mezo)	273			0,84	3	6
NiMoC/ZSM-5 (80)*	447			0,13	6	8
NiMoC/zeolit b (38)*	448			0,09	6	8
NiMoC/USY (80)*	476			0,25	6	8
NiMoC/Al ₂ O ₃	126			0,21	6	8
NiMoC/Al SBA-15 (80)*	712			0,71	6	8

*SiO₂/Al₂O₃ arány
2 2 3

A megközelítőleg azonos pórustérfogatú katalizátorok esetén a nagyobb savasságú kisebb konverziót és kisebb biogázolaj szelektivitást kaptak. Ennek oka, hogy az oxigéneltávolító fő reakciók és a krakkoló mellékreakciók egymással konkurálva játszódnak le a katalizátor felületén [62]. Viszont ezek a reakciók a katalizátor nem azonos aktív helyein mennek végbe, a hidrogénezés vagy oxigéneltávolítás a katalizátor fémes helyein játszódik le, míg a krakkolás a katalizátor savas helyein. Ezt támasztja alá, hogy azonos fémtartalmú valamit a

közel azonos fajlagos felületű és pórustérfogatú katalizátorok esetén, a savasabb katalizátoron kisebb konverziót és szelektivitást figyeltek meg. Ezt szemlélteti a 9. ábra.

1.5.2. *A katalizátor fémösszetételének hatása a reakció mechanizmusra*

Számos közlemény foglalkozik a katalizátorok fémösszetételének, az aktív fém minőségének az oxigéneltávolító reakciókra és azok kinetikájára gyakorolt hatásával [67,69,70-68,75,86,93-96]. A trigliceridek hidrogénezését vizsgálták Pt-C katalizátoron, továbbá különböző átmenetifém tartalmú és- kombinációjú γ - Al_2O_3 katalizátoron, valamint Pt és zeolit katalizátorokon is.

NiMo katalizátorok Ni tartalmának hatása

Ni_3S_2 alakulatokat tartalmazó γ - Al_2O_3 hordozós katalizátoron főként DCO, DCX reakciók játszódtak le, az MoS_2 γ - Al_2O_3 -on pedig főként a HDO reakciók. Ni promotált MoS_2 γ - Al_2O_3 katalizátort vizsgálva mind HDO, mind DCO, DCX reakció utakon lejátszódott az oxigén eltávolítás. A Ni/(Ni+Mo) tömeg arány (0,2 – 0,4 % között vizsgálva) nem befolyásolta sem a katalizátor aktivitását, sem a szelektivitását [69].

Ettől függetlenül megállapították, hogy az oxigéneltávolítási reakciók nagymértékben érzékenyek a katalizátorhordozó minőségére. Ezért a katalizátorhordozó szinergikus hatásának elkerülésére hordozó nélküli átmeneti fém katalizátort vizsgáltak, modell vegyületként heptadekanoátot alkalmaztak. A katalizátorok a következők voltak: MoS_2 , Ni_3S_2 , Ni promotált MoS_2 különböző, Ni/Mo atomarányok esetén. A katalizátor szulfidálását 400°C-on környezeti nyomáson folytatták le, $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ (15 mol% H_2S) gáz alkalmazásával. A reakciókat 300°C-on 15 bar nyomáson, H_2 /alapanyag arány: 360 NI/l alkalmazásával végezték. Az alapanyag kéntartalmát 500 ppm-re állították be DMDS (dimetil-diszulfid) alkalmazásával.

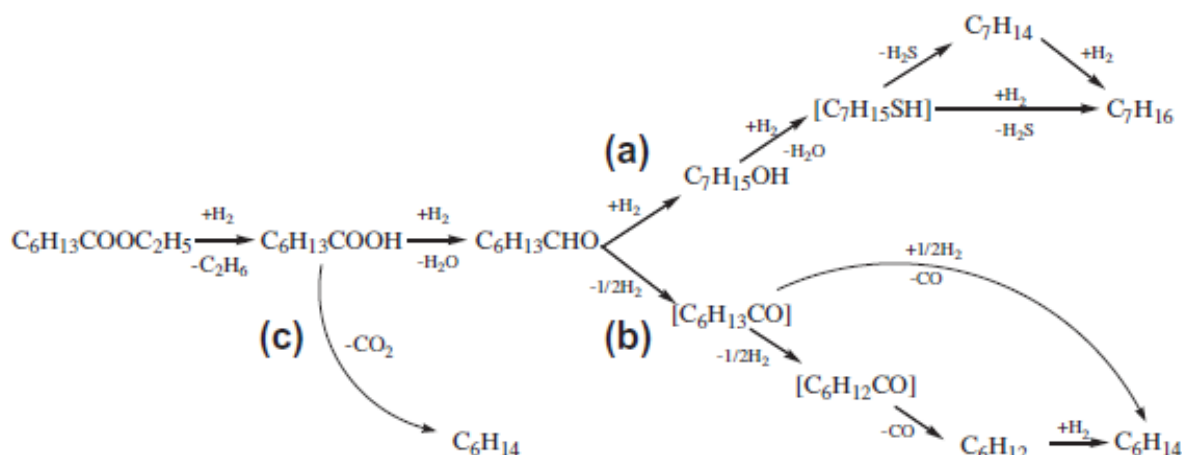
A NiMoS katalizátor felbontható három fő fázisra: NiMoS, MoS_2 és fém nikkell egységekre. A NiMoS fázis aránya minden esetben viszonylag nagy, viszont függ, a Ni/Mo aránytól; a kísérletek során 42 % és 76 % közötti volt. MoS_2 fajlagos felülete volt a legnagyobb 54 m²/g, Ni_3S_2 -é 5 m²/g. NiMoS katalizátorok esetén a fajlagos felület 7 – 29 m²/g között változott, a Ni/Mo aránytól függően. Kis konverzió esetén az etil-heptanoát főleg oxigéntartalmú vegyületekké alakult át, mint például heptánsav, heptanol, heptanal, heptil-heptanoát. Kis konverzió esetén heptanol-sav keletkezett legnagyobb mértékben. Nagy

konverzió esetén főként alifás szénhidrogének keletkeztek. HDO reakció út esetében C_7 szénhidrogének és víz, míg DCO, DCX reakció út esetén C_6 szénhidrogének és CO, CO_2 . A Ni_3S_2 esetén az oxigéntartalmú vegyületek 88 mol%-ban keletkeztek, míg NiMoS (0,43) esetén csak 39,4 %-ban. Ezen konverziók esetén heptán-sav a fő oxigéntartalmú termék, míg heptanal csak kis mennyiségben fordult elő. Az oxigéneltávolítás fő termékei MoS_2 , NiMoS (0,1) és NiMoS (0,2) esetén heptán és heptének, míg hexán és hexének a NiMoS (0,43) és Ni_3S_2 esetén fordultak elő döntőmértékben. A kettőskötések telítése NiMoS (0,43) esetén ment végbe a legnagyobb mértékben.

A HDO / DCO, DCX reakciók arányát Ruinart [86] és munkatársai szintén a páros és páratlan szénatomszámú termékek arányából számították ki. MoS_2 esetén az oxigéneltávolítás főként C_7 szénhidrogéneket eredményezett, tehát a HDO reakció út volt jellemző. Ezt a megfigyelést tette Kubicka [69], Daudin [70] és munkatársai $\gamma-Al_2O_3$ hordozós MoS_2 katalizátor alkalmazásakor is. Ezzel szemben a Ni_3S_2 esetén az oxigéneltávolítás termékei főként C_6 szénhidrogének. NiMoS esetén mind HDO, mind DCO, DCX reakció úton lejátszódik az oxigéneltávolítás; a nikkeltartalom csökkenésével az oxigéneltávolítás a HDO reakció utak felé tolódott el. A köztitermékként keletkező heptán-sav oxigéneltávolítása hasonlóképpen játszódott le, mint heptadekanoát esetén. Ebben az esetben a reakció köztiterméke a heptanal volt. Heptanal hidrogénezése esetén oxigéntartalmú vegyületek és alifás szénhidrogének is keletkeztek. MoS_2 esetén heptanol a domináns termék, míg Ni_2S_3 esetén heptánok keletkeztek nagymértékben. A köztitermékként képződő heptanal hidrogénezése nem sebesség meghatározó lépés. DFT (density functional theory) számításokkal is alátámasztották, hogy a MoS_2 és NiMoS esetén is az aldehid hidrogénezése energetikailag kedvezőbb, mint az O-H kötés felhasítása, ami a heptanal hidrogénezésének sebesség meghatározó lépése [70]. A termodinamikai egyensúly NiMoS esetén a felületi Ni-H és Mo-SH csoportok kialakulása miatt nagyobb mértékben exoterm, mint Ni_2O_3 esetén, de még ebben az esetben is exoterm; viszont NiMoS esetén, mind a C-H, mind a O-H kötések kialakulásának kisebb az aktiválási energiája, mint Ni_2O_3 esetében. Ez magyarázza, hogy Ni_2O_3 esetén a HDO aktivitás lényegesen kisebb, mint NiMoS esetén, de még mindig lehetséges ez a reakcióút is.

Az észterből hidrogenolízissel a szulfid fázison heptanolsav keletkezik (10. ábra). Heptanal az előzőekben keletkezett karbonsavból képződik szintén hidrogenolízissel. HDO reakcióban a heptanal könnyen hidrogéneződhet heptanollá, ha megfelelő mennyiségű hidrogén atom áll rendelkezésre a katalizátor felületén. NiMoS és MoS_2 katalizátorok esetén a keletkezett

alkohol először nukleofil szubsztitúcióval tiollá alakul [70], majd a tiol hidrogénezésével heptán keletkezik (10. ábra). A heptán eliminációs reakcióval hepténné alakulhat [96].



10. ábra Lehetséges reakcióutak sémája

A HDO reakcióút (a) MoS₂ és NiMoS katalizátorok esetén dominál. A DCO, DCX reakció utak két lehetséges oxigéneltávolító reakciót jelentenek. Az egyik esetben heptanolsav közvetlenül hexánná alakul dekarbonilező (c) reakcióban. A heptán-sav heptanallá alakul, majd dehidrogénezés és dekarboxilezésen keresztül hexán keletkezik. Az első dehidrogénezési lépésben heptanoil intermedier képződik, ami nagy reakció képessége miatt nem kimutatható. A köztitermék két lehetséges úton alakulhat tovább: az egyik a CO leszakítás és C=C hidrogénezés, amely alkán kialakulásához vezet; a másik a dehidrogénezés, melyben ketén köztitermék kialakulásával alkén képződik. A második reakcióút nagy Ni-mono-szulfid jelenlétében játszódik le, majd az alkének hidrogénezésével hexán keletkezik. Ezek alapján a nikkel kettős szerepet játszik az észterek hidrogénezésének reakcióiban: egyrészt a nikkel jelen van NiMoS katalizátor fázisban, és az aldehidek kialakulásához szükséges aktiválási energia csökkentésével promotálja az oxigéneltávolítási reakciókat. Másrészt nikkel-monoszulfid jelenléte a dekarbonilezésnek kedvez. Ezek alapján a nikkel promotált katalitikus rendszerekben a nikkel-monoszulfid mennyiségével befolyásolható a HDO / DCO, DCX reakció utak aránya [86].

1.6. A trigliceridek speciális hidrokrakkolásának katalizátorai

Természetes trigliceridek motorhajtóanyag célú katalitikus hidrogénezésére számos kereskedelmi forgalomban is beszerezhető katalizátort is kipróbáltak/vizsgáltak. Ezek közül a legelterjedtebbek a Co és/vagy Ni promotort tartalmazó Mo, és kisebb jelentőséggel a W alapú katalizátorok γ - Al_2O_3 hordozón [67,68]. Az alkalmazott hordozó fizikai-kémiai tulajdonságai (úgy, mint fajlagos felület, pórusméret eloszlás, pórustérfogat, savasság, stb.) jelentősen befolyásolják az adott katalizátor katalitikus tulajdonságait. Így az oxigéneltávolítás reakció útjainak részarányát is. A természetes trigliceridek hidrogénezése során lejátszódó reakciókat befolyásoló tényezőket több kutató is vizsgálta. Elsősorban a katalizátorok összetételét tanulmányozták [69-72], valamint a katalizátorhordozó hatását [72-75] is.

A szakirodalomban számos hordozóval végezett kísérletről (például Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , különböző arányú zeolitok keveréke, mezopórusos alumínium szilikátok) számoltak be. Vizsgáltak továbbá a hordozó nélküli átmeneti fém katalizátorokat is, valamint nem hagyományos katalizátor fázist tartalmazó katalitikusan aktív anyagokat, mint pl. fém-karbidokat, -nitrideket, -foszfidokat, -boridokat tartalmazó katalizátorokat, továbbá tanulmányozták még a nemesfém tartalmú katalizátorok alkalmazhatóságát is.

A hagyományos hidrogénező katalizátorokat természetes trigliceridek motorhajtóanyag célú átalakítására széles körben vizsgálták és publikálták az elmúlt években. A hagyományos CoMoS és NiMoS katalizátorok morfológiáját DFT (DFT - density functional theory) modellező eljárással vizsgálták. Megállapították, hogy a katalizátor kristály élein tetrahedrális nikkellel Ni(Th) komplexek, a katalizátor belső részében pedig oktahedrális molibdén komplexek alakulnak ki [67]. A DFT szimulációktól függetlenül más szerzők is különböző összetételű katalizátorok esetén megállapították, hogy katalitikus szempontból a Ni(Th) komplexeket nagyobb mennyiségben tartalmazó katalizátorok oxigéneltávolítás során nagyobb aktivitásúak voltak. Ennek oka, hogy tetrahedrális komplex kristályhasítási energiája kisebb, mint az oktahedrális komplexé, így kevésbé stabil, és ezért könnyebben vesz részt katalitikus reakciókban.

Az oxigéneltávolításra használt katalizátorok tehát különböző aktív helyeket tartalmazhatnak, melyek más-más oxigéneltávolítási reakció utat részesítenek előnyben, különböző a katalitikus aktivitásuk, valamint eltérő mértékben állnak ellen a katalizátor mérgeknek, pl.: bázikus nitrogén tartalmú vegyületeknek (a fehérje feldolgozó üzemekből

származó zsírok jellemzően nagy nitrogéntartalmúak), ami a katalizátorok viszonylag gyors aktivitás veszteséhez vezetett.

CoMo/Al₂O₃ katalizátorok esetén Mossbauer emissziós spektroszkópiát és DFT szimulációs módszereket alkalmazva bebizonyították Co-Mo-S katalizátor fázis jelenlétét. Hasonló szerkezetek jelenlétét igazolták szulfidált NiMo/Al₂O₃, CoW/Al₂O₃ és NiW/Al₂O₃ katalizátorok vizsgálata során is. Ezen katalizátor fázisok esetén a MoS₂ vagy WS₂ kristályok élein nagyobb, Ni vagy Co promotor koncentrációt mutattak ki. Co-Mo-S kristály morfológiáját erősen befolyásolja a szulfidálás hőmérséklete. Alacsony hőmérsékletű szulfidálás esetén I. típusú fázis alakul ki, az impregnált fémek gyenge kémiai kötéseket alakítanak ki a hordozóval. Ennek a fázisnak a megjelenése a nem megfelelő szulfidálás bizonyítéka. Magasabb hőmérsékleten a I. típusú fázisból II. típusú fázis alakul ki, az Al-O-Mo egységek eltűnnek.

Ha az alapanyag csak kis mennyiségű (<1-5mg/kg) nitrogén és kén szennyezőt tartalmaz, akkor γ -Al₂O₃ hordozón nemesfémtartalmú katalizátorok is alkalmazhatóak trigliceridek hidrogénezésére [68].

1.6.1. *NiMo/Al₂O₃ katalizátorok*

A növényolajok (trigliceridek) heterogén katalitikus oxigéneltávolítására több kutató is vizsgálta a kereskedelmi γ -Al₂O₃ hordozós, nikkelt promotort tartalmazó molibdén katalizátorok alkalmazhatóságát. Ezek a katalizátorok jellemzően 2-3 % nikkelt promotort és 7 – 15 % molibdént tartalmaznak. A szakirodalomban ezen katalizátorok különböző fémtartalmú változatait [76,77], továbbá különböző katalizátor hordozókon való alkalmazhatóságát [74,83] közölték. A természetes trigliceridek (a különböző minőségű növényolajok) és hulladék triglicerid feldolgozása esetén azok szennyező tartalma (alkáli fémek és foszfolipidek) egyes esetekben a katalizátor gyors deaktiválódásához vezethet, a katalizátor felületen különböző lerakódások kialakulása miatt [58].

Simácek [76] és munkatársai a vizsgált növényolajhoz inert hígító anyagot, (izooktánt) adtak. Az így előállított elegyet három különböző összetételű NiMo/Al₂O₃ katalizátoron vizsgálták. A műveleti paraméterek a következők voltak; T: 260 – 340°C, P: 70 bar, WHSV: 1,0 h⁻¹, H₂/alapanyag arány: 1000:1.

Az alkalmazott katalizátorok MoO₃ tartalma 17,3 % és 8,8 % között változott. A változó molibdén tartalom nem volt jelentős hatással sem a konverzióra sem a HDO/HDC reakcióutak arányára. A hőmérséklet növekedésével szignifikánsan csökkent az intermedierek és át nem

alakult trigliceridek mennyisége, kis mennyiségben ciklo-alkánokat és aromás vegyületeket is kimutattak a termékfrakcióban. 320°C-tól gyakorlatilag 100 % volt a konverzió sem intermedierek, sem át nem alakult trigliceridek nem voltak a termékelegyenben, a legtöbb molibdén-oxidot tartalmazó katalizátor esetén. A három katalizátor esetén azt tapasztalták, hogy a C₁₇ szénhidrogének hozama a hőmérséklet növekedésével közel lineárisan nőtt (kb. 20%-ig), és mind a három katalizátor esetén hasonló értékű volt. Tehát a katalizátor összetétele nem volt jelentős hatással a DCO reakciók lejátszódásának mértékére. A C₁₈ szénhidrogének hozama ellentétes tendencia szerint alakult a hőmérséklet növekedésével; a C₁₈ szénhidrogének hozama csökkent részben a DCO reakciók egyre nagyobb mértékű előtérbe kerülésével, részben a krakkoló reakciók egyre nagyobb arányával.

A molibdén-oxidot legnagyobb részarányban (17,3%) tartalmazó katalizátort Simáček [77] és munkatársai további hőmérséklet és nyomás tartományokban is vizsgálták, az alapanyag izooktánnal való hígítása nélkül. A 310°C-on, 70 bar nyomáson és WHSV: 1,0 h⁻¹, valamint azonos H₂ alapanyag arány esetén a konverzió nem romlott jelentősen, a HDO reakciók részaránya 4 %-kal csökkent. Véleményem szerint ennek oka az lehetett, hogy az izooktánnal való hígítás hatására a szennyezők kisebb koncentrációban voltak jelen, valamint az inert anyag lemosta a lerakódásokat a katalizátor felületéről. Tehát feltételezhető, hogy a felületen kialakult lerakódások elsősorban a HDO reakciók lejátszódását gátolták [58]. Megjegyzem, hogy az inert anyaggal való hígítás jelentősen csökkenti a technológia céltermék hozamát, továbbá az inert hígító komponens visszanyerése és veszteségeinek pótlása ipari megvalósítás esetén jelentős költségnövelő hatású.

1.6.2. *CoMo/Al₂O₃ katalizátorok*

Kubicka [73] és munkatársai négy különböző hordozón lévő CoMo katalizátort vizsgáltak. Ezek MCM-41 mezopórusos, két különböző módon készített OMA (organized mesoporous alumina) és γ -Al₂O₃ katalizátorok voltak. Az OMA1 és OMA2 fizikai tulajdonságai közel azonosak voltak. A katalizátorok 15 % molibdént és 3 % kobaltot tartalmaztak. Az alkalmazott katalizátorok főbb fizikai tulajdonságait a 6. táblázat tartalmazza. Az alapanyag étkezési célú repceolaj volt, a kísérleteket a katalizátor szulfid állapotában végezték. A műveleti paraméterek a következők voltak: 250 – 350°C, nyomás: 7, 70 bar, folyadékterhelés: 2,0 h⁻¹ mezopórusos hordozójú katalizátorok esetén, Al₂O₃ hordozós katalizátor esetén 1,5 h⁻¹. 250°C-on CoMo/OMA1 katalizátor katalitikus aktivitása volt a legnagyobb, a konverzió 95 % volt.

6. táblázat Az alkalmazott katalizátorok főbb fizikai tulajdonságai

Katalizátor	S_{BET} , m^2/g	V_{ME} , cm^3/g	D_{ME} , nm
CoMo/Al ₂ O ₃	159,5	0,233	4-10
CoMo/MCM-41	662,3	0,443	3,0
CoMo/OMA1	219,5	0,344	5,2
CoMo/OMA2	224,5	0,459	5,7

V_{ME} – mezopórus térfogat, D_{ME} – mezopórus átmérő

Ennek ellenére az OMA2-vel készített lényegesen kisebb aktivitású volt. Az oxigéntartalmú közttermékek mennyisége alapján megállapították, hogy a pórusméret növekedésével csökkent az oxigéntartalmú közttermékek mennyisége a reakció elegyben. Ennek oka, hogy kisebb pórusméret esetén diffúziós gátlás alakulhat ki a pórusokban közttermékek és a triglicerid molekulák között. A HDO és DCO, DCX reakciók arányának vizsgálata során a legnagyobb C₁₈ paraffin szelektivitást OMA hordozós katalizátorok mutatták; értéke > 90 % volt; MCM-41 esetén ez az érték csak 60 % körüli volt. Ennek oka lehet MCM-41 katalizátor nagyobb savassága OMA katalizátorokhoz viszonyítva.

További vizsgálataik során [78] három különböző Al-tartalmú katalizátor oxigéneltávolító aktivitását hasonlítottak össze. Ezek főbb tulajdonságait a 7-8. táblázat tartalmazza. A katalizátorok 15 % molibdént és 3,3 % kobaltot tartalmaztak.

7. táblázat Az alkalmazott hordozók főbb tulajdonságai

Megnevezés	Jelölés	Si/Al	Savasság, mmol/g		S_{BET}	V_{Total}	D_{Pore}
		(XRF)	C_{Lewis}	$C_{\text{Brönsted}}$	m^2/g	cm^3/g	nm
MCM-41 (Si)	A01	318	0,01	-	920	0,596	3,7
MCM-41 (Al)	A02	12	0,06	0,04	832	0,515	3,7
MCM-41 (Al)	A03	23	0,08	0,03	957	0,618	3,7

S_{BET} – fajlagos felület, V_{Total} – összes pórustérfogat, D_{Pore} – pórusátmérő

8. táblázat CoMo MCM-41 katalizátorok főbb tulajdonságai

Megnevezés, jelölés		savasság, mmol/g		S_{BET}	V_{Total}	D_{Pore}
		C_{Lewis}	$C_{\text{Brönsted}}$	m^2/g	cm^3/g	nm
MCM-41 (Si)	A01	0,37	-	734	0,519	3,6
MCM-41 (Al)	A02	0,29	0,05	585	0,356	3,3
MCM-41 (Al)	A03	0,28	0,04	653	0,413	3,4

A krakkoló reakciók lejátékozására utaló kis szénatomszámú szénhidrogéneket csak kis mennyiségben mutatta ki. A legnagyobb konverzió az A03 jelű katalizátor esetén volt. Ennek

magyarázata lehet, hogy az alkalmazott hordozó fajlagos felülete és pórustérfogata nagyobb volt az impregnálás előtt, és így ezen hordozó felhasználásával nagyobb fémdiszperzió volt elérhető, mint a másik két hordozó esetében. Az A03 jelű katalizátoron-teljes triglicerid konverzió mellett az oxigéntartalmú vegyületek szelektivitása kisebb volt. Az oxigén eltávolítás az A03 jelű katalizátor esetén kismértékben a HDO reakció út felé tolódott el. A szerzők szerint nincs egyértelmű bizonyíték annak, hogy a katalizátorhordozó savassága jelentősen befolyásolja az oxigéneltávolítás reakció útjait. Az A03 jelű, Al-tartalmú MCM-41 katalizátor kedvezőbb viselkedését, a szilikafázisú MCM-41-hez viszonyítva, a szerzők a katalizátorhordozó és az aktív fém közötti kölcsönhatás változásával magyarázták.

1.6.3. *NiW/Al₂O₃ katalizátorok*

Yang és munkatársai [79] szulfid állapotú NiW/Al₂O₃ katalizátoron vizsgálták egy modell alapanyag átalakíthatóságát. Ez dodekánban oldott sztearinsav, olajsav és linolénsav 5:77:18 arányú keveréke volt. A C₁₈ szénatomszámú karbonsav elegy az alapanyag 20 %-át tette ki. A reakció paraméterek T: 300 – 375°C, a P: 20 – 80 bar, a WHSV: 4 – 18 h⁻¹, a H₂/alapanyagarány: 500 – 1000 Nm³/m³ volt. Megállapították, hogy a termékeloszlásra, a legnagyobb hatással a hőmérséklet volt. Hőmérséklet növelés hatására a célfrakció (biogázolaj) szelektivitása 375°C-on nullára csökkent, a termékelegyben megjelentek kis szénatomszámú karbonsavak és ketonok. Ez azt bizonyítja, hogy magasabb hőmérsékleten az alapanyag direkt krakkolása játszódott le a katalitikus oxigéneltávolítás mellett.

A HDO és DCO reakciók aránya a hőmérséklet növekedésével jelentős mértékben a DCO reakciók fele tolódott el. Az izomerizáló aktivitás a hőmérséklet növelésével, mint ahogy az várható volt, nagyobb lett. A folyadékterhelés növelésével a konverzió 10,0 h⁻¹-ig jelentős mértékben nem csökkent, majd 18,0 h⁻¹ esetén 95 %-ig csökkent. Nagyobb folyadékterhelésen fehérszínű, a folyadék fázisban nem oldódó karbonsav oligomerek jelentek meg. 10,0 h⁻¹ folyadékterhelésnél mérték a maximális célfrakció (biogázolaj) hozamot. A folyadékterhelés növelésével a konverzió csökkenése miatt a célfrakció hozama is csökkent. A krakkoló aktivitás 10,0 h⁻¹ folyadékterhelésig csökkent, majd közel állandó volt. A folyadékterhelés növelésének hatására nem változott jelentősen a reakcióutak aránya. A WHSV növelés hatására az izoparaffin koncentráció 15,0 h⁻¹ folyadékterhelésig nagyobb lett, majd meredeken csökkent. Ennek az a magyarázata, hogy a krakkoló reakciók aktiválási energiája nagyobb, mint a vázátrendező reakcióké, ezért az előbbihez hosszabb tartózkodási idő szükséges. A nyomásnövelés hatására csökkent a krakkoló aktivitás, a hidrogén nagyobb parciális nyomása

miatt. Ezáltal a felületen nagyobb mértékű hidrogén adszorpció miatt, a reakció utak a HDO irányába tolódtak el. A növekvő hidrogén parciális nyomás csökkentette az izoparaffinok hozamát. Ennek magyarázata, hogy a hidrogén parciális nyomás növekedésével az aktív felületet egyre nagyobb mértékben borították hidrogén atomok, így a nagyobb aktiválási energiájú vázátrendeződési reakciók kevesebb szabad aktív helyen tudtak lejátszódni. A H_2 /alapanyag arány növelésével a reakciók (további mértékben) a HDO reakció út felé tolódtak el.

Megállapították, hogy a karbonsavtartalom növekedésével jelentősen romlott a konverzió, a konverzió csökkenés közelítőleg 6 % / karbonsav wt% volt. Az oxigéneltávolítás reakcióútja alapanyag karbonsav tartalmának növekedésével a HDO reakcióút felé tolódott el. Ennek magyarázata, hogy mind a krakkoló reakciók, mind az oxigéneltávolítás a katalizátor azonos aktív helyein játszódnak le. Yang és munkatársai [79] kísérleteinek eredményei hasznos információkat adnak NiW/Al_2O_3 katalizátor előhidrogénezett növényolaj befejező hidrogénezéséhez való felhasználásához is.

Ahogy azt az oxigéneltávolítás kinetikája és más kutatók megfigyelései is alátámasztják, már alacsony hőmérsékleten és nyomáson megtörténik elsősorban az olefines kettőskötések telítése és a trigliceridek részleges hidrogénezése karbonsavakká. Ennek megfelelően az előzőekben bemutatott kísérletsorozat alapján NiW/Al_2O_3 katalizátor alkalmas lehet pl.: $NiMo/Al_2O_3$ és/vagy $CoMo/Al_2O_3$ katalizátoron előhidrogénezett 10 – 30 % triglicerid, karbonsav vagy egyéb oxigéntartalmú köztitermék gazdaságos, nagy folyadékterhelésen ($8,0 - 12,0 h^{-1}$) történő befejező hidrogénezésére. A katalizátor savassága miatt nagy izomerizáló aktivitású, így az előállított bioparaffin elegy csak kismértékű izomerizáló minőség javítást igényel. A katalizátor savasságából eredő krakkoló aktivitása nagy folyadékterheléssel viaszosítható.

1.6.4. Zeolit hordozós katalizátorok

Ishihara [80] és munkatársai $\gamma-Al_2O_3$ és különböző zeolitok 3:1 arányú keverékével előállított $NiMo$ katalizátorok felhasználhatóságát tanulmányozták szójaolaj hidrogénezésével. A zeolitokkal módosított $\gamma-Al_2O_3$ hordozók esetén erősen eltérő mértékű konverziót és izoparaffin hozamot figyeltek meg.

A katalizátorok fizikai és kémiai tulajdonságainak vizsgálata alapján megállapították, hogy mind az izoparaffin hozamot, mind a krakkoló aktivitást elsősorban a katalizátorok savas helyeinek erőssége és mennyisége határozza meg. A savas helyek vizsgálatát NH_3 -TPD

módszerrel végezték. A savas helyek száma (a megkötött NH_3 mennyisége) a csökkenő Si/Al aránnyal növekedett (9. táblázat). Az Al atomok zeolit kristály külső felületén helyezkednek el elsősorban. Ha az NH_3 -TPD során kapott eredményeket a zeolit hordozó Al tartalmával normálják, a kapott eredményekből a katalizátorok saverősségi sorrendjére lehet következtetni. NH_3/Al (mol/mol) az USY és HY esetén jóval kisebb, mert a felületen nagy mennyiségű Al atom helyezkedik el, így ezek nem képeznek erős savas helyeket. A megkötött NH_3 és NH_3/Al arány ZSM-5 (90), HY (5,5) és β -zeolit esetén volt a legnagyobb. Ezen katalizátorokkal kapták a legnagyobb izoparaffin hozamot és a legnagyobb krakkoló aktivitás (benzin hozam) is itt jelentkezett.

9. táblázat: A vizsgált katalizátorok NH_3 -TPD eredményei

Zeolit	NH_3 TPD, 10^{-4} mol/g	NH_3 TPD / Al tartalom, mol/mol
USY (14) ^a	4,6 ^b (3,1) ^c	0,22 ^b (0,15) ^c
HY (5,5) ^a	14 ^b (12) ^c	0,3 ^b (0,25) ^c
β -zeolite (37) ^a	8,9 ^b (6,2) ^c	1,0 ^b (0,72) ^c
ZSM-5 (90) ^a	10 ^b (7,0) ^c	2,8 ^b (1,9) ^c
ZSM-5 (1770) ^a	2,7 ^b (1,6) ^c	10 ^b (8,5) ^c

a – szilícium-alumínium-oxid arány, b – adszorbeált NH_3 mennyiség, c – deszorbeált NH_3 mennyiség

A kísérleti eredmények alapján az is megállapítható, hogy a katalizátorhordozó savasságának növelésével nagyobb lett a kapott biogázolajfrakció izoparaffin tartalma, és ezáltal javultak a hidegfolyási tulajdonságok is. Jelentősen nőtt a katalizátor krakkoló aktivitása is, ami a biogázolaj hozam veszteséget okozta. Az így kapott benzínfrakció oktánszáma kb. 80 egység volt.

1.7. A normál-paraffin dús frakció izomerizálása

A természetes trigliceridek hidrogénezésével előállított, gázolaj forráspont tartományú normál- és izoparaffinok elegyének (n-BGO), viszonylag kicsi az izoparaffin tartalma (1-10 %) az alkalmazott katalizátortól és műveleti paramétereiktől függően. Ezek a mérsékelt égővi nyári minőségű gázolajokba is csak korlátozott mennyiségben keverhetők be. Ahhoz, hogy egész évben vagy akár nagyobb mennyiségben (>10 %) is alkalmazhatóak legyenek, a nem megfelelő hidegfolyási tulajdonságok javítása elengedhetetlen. A normál paraffinok izomerizációjával adott szénatomszámú paraffin esetén a fagyáspont akár 40°C-kal is csökkenthető. Megfelelően megválasztott katalizátor és műveleti paraméterek mellett az éppen szükséges mértékű izoparaffin koncentráció elérésével költséghatékony és rugalmas

módon alkalmazható ezen izomerizált frakció gázolajok bio-eredetű keverőkomponenseként. Ennek műszaki megvalósítási lehetőségeivel (célrányos alapanyag kiválasztás, speciális katalizátor és kedvező műveleti paraméter kombinációk) foglalkozó közlemények száma még kevés és azok információtartalma is hiányos. Az ilyen módon előállított izo- és normál-paraffinok cetánszáma nagy (>65-70), hidegoldali tulajdonságaik megfelelőek ahhoz, hogy dízelgázolajokba akár korlátlan mennyiségben bekeverhetők legyenek. Ezek a frakciók sűrűségük és kiemelkedő motorikus tulajdonságaik következtében lehetőséget biztosítanak, hogy más, nagyobb sűrűségű, gyengébb alkalmazástechnikai tulajdonságú bio vagy fosszilis eredetű komponensek nagyobb mennyiségben legyenek bekeverhetők. Ez tovább szélesíti a gázolajok bio-keverőkomponenseinek palettáját, valamint ez további nyereség forrása is lehet.

1.7.1. *Az izomerizáció mechanizmusa*

A normál-paraffinok izomerizáló reakcióit általában kétfunkciós katalizátorokon valósítják meg. A reakciót a karbénium-ion kialakulása indítja. Ez a fémes helyeken történő dehidrogénezés és a savas helyeken történő protonálódással keletkező alkil-ciklo-prolil vázátrendeződésével folytatódik. A fémes helyeken ezek a karbénium-ionok hidrogénezéssel izoparaffinokká alakulnak vagy deprotonálódva, β -hasadással krakkolódnak. A fémes helyen tehát hidrogénezés / dehidrogénezés játszódik le, a savas helyen a vázátrendeződés megy végbe karbénium ionos mechanizmussal [97,98]. Az izomerizáció a katalizátor felületén és pórusaiban levő savas helyeken játszódik le. A vázizomerizáció és metil-csoport eltolódása a lejátszódó fő reakciók. Többszörösen elágazó izoparaffinok kialakulása és azok hidrokrakkolása szterikus gátlás miatt a katalizátor felületén játszódik le [99]. Az izomerizáció mechanizmusát a 3. Melléklet mutatja be.

A bioeredetű normál-paraffinok izomerizáló minőség javításakor elsődleges cél a hidrokrakkoló reakciók visszaszorítása. Az izoparaffinok hozamát elsősorban a fémes és savas helyek egyensúlya befolyásolja [100-102]. Az izomerizáló és krakkoló reakciók részarányát a katalizátor savassága határozza meg. A savas helyek felületi eloszlása és a savas helyek erőssége is fontos tényező. Az izomerizáló aktivitás maximalizálásához nagy hidrogénező aktivitás és viszonylag enyhe savasságú katalizátor a legalkalmasabb. Ezen kívül a katalizátor pórusmérete, azaz alakszelektivitása szintén nagymértékben befolyásolja a katalizátor hidrokrakkoló és izomerizáló aktivitásának arányát [103]. Normál paraffinok hidroizomerizációja esetén mindig előfordul bizonyos mértékű hidrokrakkolás. Az izomerizáció és hidrokrakkolás konszekutív reakciókban játszódik le. A többszörösen elágazó

izoparaffinok könnyebben krakkolódnak, mint a kevesebb elágazást tartalmazó izoparaffinok. Tehát a krakkoló reakciók visszaszoríthatók a többszörösen elágazó izoparaffinok mennyiségének korlátozásával.

Claude és munkatársai [104,105] Pt-HZSM-22 katalizátor esetén tanulmányozták az izoparaffin elegyben megjelenő különböző izoparaffin szerkezetek eloszlását. MFI, MEL, FER, TON, MTT, AEL, ATO, AFO szerkezetű katalizátorok esetében a metil-elágazás legnagyobb valószínűséggel a 2 vagy 3 szénatomon alakul ki. Ezeknél a nagyobb póruszájú katalizátorok esetén (pl.: USY) főként többszörös elágazású izomerek keletkeznek, és a krakkoló reakciók is nagyobb valószínűséggel játszódnak le. A TON szerkezetű Pt-ZSM-22 katalizátoron az egyszeres elágazású izomerek főként póruszáj mechanizmussal alakulnak ki. Molekulamodellezéssel megállapították, hogy az izomerek kialakulását a póruszáj félgömb alakú mélyedésében található savas hely katalizálja. Ennek magyarázata, hogy itt több hely van az elágazás kialakulására, mint a pórusban. Energetikailag a kedvező pozíció az, ha a lineáris paraffin a lehető legnagyobb részével a pórusban helyezkedik el. A póruszájánál lévő savas helyen történik meg a paraffin protonálódása, a karbénium-ion kialakulása és a vázátrendeződés. A második metil-csoport kialakulása ettől eltérő mikrokinetikai folyamatokon keresztül játszódik le. A második metil csoport kulcs-zár mechanizmussal alakul ki. Ennek során a molekula adszorbeálódik a katalizátor külső felületén és a szénhidrogénlánc kettő vagy több pórusba is behatol, ahol a póruszájon található savas helyeken megtörténik a vázátrendeződés.

A kísérleteket 233°C-on, 45 bar nyomáson végezték, az alkalmazott alapanyagokat heptánnal hígították. Kísérleteik során főként metil-elágazást tartalmazó izoparaffinok megjelenését mutatták ki; ennek oka a katalizátor pórusmérete miatti szterikus gátlás volt. A különböző szénatomszámú alapanyagok vizsgálatakor arra következtettek, hogy az első metil-elágazás legnagyobb valószínűséggel a 2. szénatomon alakul ki. A szénatomszám növekedésével a 4. szénatomon van a legkisebb valószínűsége a metil-csoport kialakulásának, valamint a szénlánc közepén. Pentadekánnal végzett kísérleteik alapján megállapították, hogy a reakció hőmérsékletének növekedésével a metil-elágazás egyre nagyobb mértékben a 3. és nagyobb számú szénatomokra tolódik el.

A második elágazás kialakulása több mechanizmussal is lejátszódhat, mint például póruszáj mechanizmus és több konfigurációjú kulcs-zár mechanizmussal. A zeolit szűk pórusaiban az adszorbeált molekula a translációs és rotációs mozgásának a korlátozása miatt az adszorpciós energia nagy részét fel tudja venni. A különböző szénatomszámú alkánok esetén változik a fiziszorpció energiája. Az adszorpciós entalpia növekedése a látszólagos

aktiválási energia csökkenéséhez, és ezáltal a reakció képesség növekedéséhez vezet. A mérési adatok alapján elvégzett számítógépes modellezéssel meghatározott adszorpciós entalpiák megközelítették a 300 kJ/mol értéket, ami fedezni képes az izomerizációs folyamat mikrokinetikai lépéseinek energia szükségletét, mint, pl.: protonálódást és a metil-csoport átrendeződését. A különböző szerkezetű mono-metil-izomerek adszorpciós entalpiája is más-más értékű, mint ahogy egyes esetekben az első metil-elágazás helye a molekulán. Ennek következtében energetikailag a legnagyobb adszorpciós entalpiájú mono-metil izomerek további izomerizációja történik meg a legnagyobb valószínűséggel. Ezzel magyarázható, hogy legnagyobb mértékben 2 és 3-mono-metil izomerek keletkeznek; ezek póruszáj adszorpciós mechanizmusú átalakulásának entalpiája a legnagyobb. Megállapították, hogy a szénatomszám növekedésével a kulcs-zár reakciók egyre nagyobb mértékben hozzájárulnak a két elágazást tartalmazó izoparaffinok kialakulásához. Közepes pórusméretű zeolitok, mint Pt-HZSM-22 esetén a normál-paraffinok reaktivitása a szénatomszám függvényében teljesen másképpen alakul, mint a nagy pórusméretű zeolitok pl.: Pt-USY esetében. A szénatomszám növekedésével a paraffinok nagyobb reakció képességét a párhuzamosan lejátszódó reakciók számának növekedésével magyarázták. Pt-HZSM esetében a párhuzamos reakciók száma korlátozott, a póruszáj és kulcs-zár adszorpciós mechanizmusok versengése miatt.

Megfigyelték, hogy $n\text{-C}_{12}$ -ig főként a póruszáj mechanizmus a jellemző, $n\text{-C}_{12} - n\text{-C}_{15}$ között póruszáj és kulcs-zár mechanizmus is lejátszódik, e fölött pedig a kulcs-zár dominanciája figyelhető meg. A hőmérséklet emelkedésével a kulcs-zár adszorpciós mechanizmus kerül előtérbe normál paraffinok esetén; ennek következtében a mono-metil izomerek esetében a metil csoport helye egyre inkább a molekula középpontja fele kezd eltolódni. Akalmazástechnikai tulajdonságokat tekintve, CFPP szempontjából a metil-csoport központi helyzete a kedvező, viszont CN tekintetében fordított a tendencia.

1.7.2. Az izomerizálás katalizátorai

Az izomerizáció kétfunkciós katalizátorok, fémes és savas helyein játszódik le. Az ideális katalizátor nagy izomerizáló és kis krakkoló aktivitású. Ennek következtében a fémes és savas helyek közötti egyensúlynak megfelelőnek kell lennie, a pórusok méreteloszlásának alkalmazkodnia kell az átalakítani kívánt anyag tulajdonságaihoz; előnyös a minél nagyobb felületi fémdiszperzió; a legjobb a gyenge/közepes savasság valamint a savas helyek megfelelő eloszlása.

A katalizátor kialakításánál fontos szerepe van mind a megfelelő hordozó, mind a megfelelő aktív fém kiválasztásának.

A hidroizomerizációhoz alkalmazható katalizátorhordozók a következők lehetnek [98]:

- amorf oxidok és azok keverékei (HF-dal kezelt Al_2O_3 , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$)
- zeolitok (Y, béta, mordenit, ZSM-5, ZSM-22)
- szilícium-alumínium-foszfátok (SAPO-11, SAPO-31, SAPO-41)
- mezopórusos hordozók (MCM-41)

Az alkalmazott fémek a következők [98]:

- nemesfémek Pt, Pd
- átmeneti fémek Ni, Co, Mo, W.

Legelterjedtebbek a zeolit hordozós nemesfémtartalmú katalizátorok, valamint az átmeneti- fém-tartalmú, megfelelően savas hordozóval előállított katalizátorok. A 8-20 szénatomszámú n-paraffinok izomerizációjára legalkalmasabb a különböző tulajdonságú ZSM-22, Pt-SAPO-11 katalizátorok [106]. Ezeken kívül $\text{C}_8\text{-C}_{20}$ szénatomszámú normál-paraffin elegyek mono-metil szerkezeteknek a kialakítására szelektíven alkalmas struktúrák az MFI, MEL, FER, TON, MTT, AEL, ATO, AFO [104,105]. A hordozó meghatározó tulajdonsága annak savassága. A vázátrendeződést katalizáló savvas helyek (Brönsted és Lewis savas helyek) többféleképpen csoportosíthatóak. $\text{NH}_3\text{-TPD}$ mérés esetén a savas helyek (erőssége) összes mennyisége mérhető.

1.7.3. Szilícium-oxid-alumínium-foszfát hordozós katalizátorok

A SAPO molekulasziták nem tartalmaznak erősen savas helyeket, így minimális krakkoló aktivitásúak, pórusméret eloszlásukból következő alakszelektivitásuk miatt főként egyszeresen elágazó izoparaffinok keletkeznek. A SAPO katalizátorokat az iparban elterjedten nagy szénatomszámú paraffinok (wax-ok) izomerizáló katalizátor rendszerének szelektív izomerizáló komponenseként alkalmazzák. A szilícium–alumínium-foszfát katalizátorok legelterjedtebben alkalmazott tagjai a SAPO-11, SAPO-21, SAPO-41. SAPO katalizátorok készítése során a kialakított AlPO vázba építenek be foszfor atomokat [98]. Ez két mechanizmussal lehetséges:

- SM2: egy Si atom helyettesítése egy P atommal
- SM3: két szilíciumatom helyettesítése egy P és egy Al atommal

A Si atom P atomra történő cserélése során Brönsted-savas hely keletkezik. A közepes pórusátmérőjű SAPO molekulasziták főbb tulajdonságait a 10. táblázat tartalmazza.

10. táblázat SAPO molekulasziták pórusméretei [135]

Molekulaszita típusa	Pórusnyílás formája	Pórusméret nm	Csatorna formája	Váz típus
SAPO-11	elliptikus	$0,39 \times 0,63$	10 gyűrűtagú	AEL
SAPO-31	kör	$0,54 \times 0,54$	12 gyűrűtagú	ATO
SAPO-41	elliptikus	$0,43 \times 0,70$	10 gyűrűtagú	AFO

A Pt/SAPO-11 katalizátor hidroizomerizáló tulajdonságát több kutató is vizsgálta egyedi, normál-paraffinok és modell elegyek felhasználásával, mikroreaktor rendszerben [88-92]. Geng [108] és munkatársai C₁₄ normál paraffin tartalmú alapanyagot vizsgáltak 310 – 380°C közötti hőmérsékleten, 30 bar nyomáson 1,0 h⁻¹ folyadékterhelésen, 26:1 H₂/alapanyag mol arány esetén. A maximális izoparaffin koncentráció 55 %, az izomerizáló szelektivitás pedig 95 % fölötti volt.

Liu és munkatársai [109] Pt/SAPO-11 és Pt/Sn-SAPO-11 katalizátorok izomerizáló aktivitását hasonlították össze 360°C hőmérséklet, 40 bar nyomás, 1,0 h⁻¹ folyadékterhelés alkalmazása mellett. A SAPO-11 katalizátorokat hidrotémálisan állították elő és impregnálták az aktív fémekkel Pt, Pt-Sn (Pt-Sn atom arány 1:1). Az előállított katalizátor hordozó fajlagos felülete 2017 m²/g, teljes pórus térfogat 24 cm³/g, közepes pórus átmérő 0,59 nm. Kísérleteik eredményei alapján megállapították, hogy az óntartalom növekedésével nagyobb lett a fémdiszperzió, ezzel együtt kismértékben csökkent a konverzió, jelentősen nőtt az izoparaffin szelektivitás és csökkent a krakkoló aktivitás (11. táblázat).

11. táblázat Liu és munkatársai által alkalmazott katalizátorok főbb tulajdonságai [106]

Fém tartalom, %	Fémdiszperzió, %	n-C₁₂ konverzió, %	i-C₁₂ szelektivitás, %	Krakk termékek mennyisége, %
0,5 Pt	57	90,5	83,8	14,7
0,5 Pt, 0,5 Sn	79	91,0	91,4	7,8
0,5 Pt, 1,0 Sn	83	87,1	93,2	5,9
0,5 Pt, 2,0 Sn	82	83,0	94,3	4,7

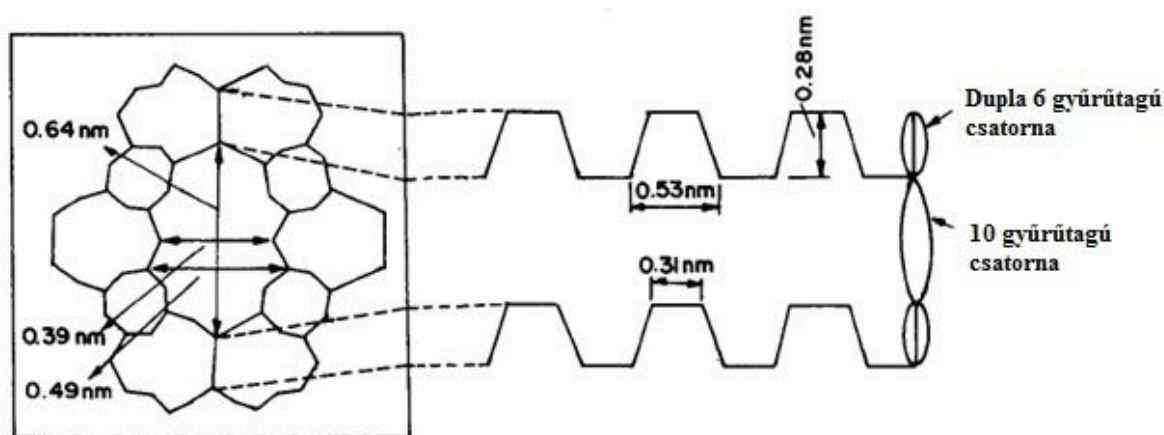
(a fajlagos felület minden katalizátor esetében 217 m²/g volt)

Campelo és munkatársai [110] Pt/SAPO-11 katalizátort (fajlagos felület: 123 m²/g fémdiszperzió: 46 %) vizsgáltak n-dodekán alapanyag felhasználásával, 275 – 400°C közötti hőmérsékleten, 3 bar nyomáson. A normál-paraffin konverzió izo-paraffinokká maximálisan

60% volt. Liu és munkatársai [109] által kapotnál kisebb konverziót az alacsony (47%) fémdiszperzióval és kisebb fajlagos felülettel ($123 \text{ m}^2/\text{g}$) lehet magyarázni.

Huang és munkatársai [101] módosított eljárással készítettek Pd/SAPO-11 katalizátort. A módosított szintézis esetén a Si atomokat az AlPO vázszerkezetbe főként SM2 (egy Si atomot egy P atom cseréltek) mechanizmussal építettek be. Ennek eredményeképpen az elkészített katalizátor kristálmérete kisebb, több közepes erősségű savas helyet tartalmaz. Így ezzel a katalizátorral nagyobb konverzió és nagyobb izoparaffin szelektivitást értek el.

Sinha és munkatársai [113] hidrotermálisan és nem hidrotermálisan előállított Pt/SAPO-11 és Pt/SAPO-31 esetén vizsgálták normál-hexán, normál-oktán és normál-hexadékan izomerizációját. A hőmérséklet $275 - 375^\circ\text{C}$, a WHSV $1,0 \text{ h}^{-1}$, a H_2 /alapanyag molarány 5,0 volt. A Pt/SAPO-31 katalizátort kismértékben aktívabbnak találták. Ennek oka a savas helyek nagyobb mennyisége volt. Az alkalmazott alapanyagok közül normál-hexadékant találták a legreaktívabbnak, továbbá az izoparaffin szelektivitás és a krakkoló reakciók is ezen alapanyag esetén voltak a legnagyobb mértékűek. Pt/SAPO-11 esetén a belső felületen $0,28 \text{ nm}$ mély üregek találhatóak, ami növeli a belső felület effektív méretét (11. ábra). Ennek eredményeként a többszörösen elágazó izoparaffinok a csatornában alakulnak ki. Az így kialakult di- és tri-metil izoparaffinok könnyebben jutnak ki a katalizátor elliptikus pórusán. Ez magyarázza, hogy Pt-SAPO-11 esetén lényegesen több többszörös elágazó izoparaffin keletkezik, mint Pt-SAPO-31 esetén.



11. ábra SAPO-11 katalizátor pórusának és csatornájának alakja

Gong [99] és munkatársai részletesen vizsgálták különböző fémtartalmú (Pt, Pd, Ni, Ru) SAPO-11, Al-SBA és Al_2O_3 katalizátorok izomerizáló aktivitását jatrofaolajból előállított n-BGO esetén. A saját készítésű hordozókat nikkel, ruténium, platina, palládium fémekkel impregnálták. Az aktív fém csökkentette a katalizátor fajlagos felületét; ez ruténium esetén

volt a legnagyobb mértékű. Ezen kívül a fémek befolyásolták az átlagos pórusátmérőt is. Pt esetén 1,8 nm-re nőtt a pórusátmérő. Ennek oka, hogy a platina beépül a katalizátor szerkezetébe, és nagy kinetikai átmérője miatt tágítja annak pórusát ($\text{Pt}^{78} [\text{Xe}4f^9 5d^9 6s^1]$); ez a hatás palládium esetén volt a legkisebb ($\text{Pd}46 4d^{10}$). Az alkalmazott katalizátorok főbb adatait a 12. táblázat tartalmazza. Minden katalizátor esetében a felvitt fém mennyisége közel azonos, 0,03 mmol/g volt.

12. táblázat Az alkalmazott katalizátorok főbb tulajdonságai [96]

Mennyiség	Katalizátor					Hordozó		
	S_{BET} , m^2/g	V_{teljes} , cm^3/g	$D_{\text{átl.}}$, nm	Fémtartalom, mmol/g katalizátor	Fém diszperzió, %	S_{BET} , m^2/g	V_{teljes} , cm^3/g	$d_{\text{átl.}}$, nm
Ni/SAPO-11	148	0,23	6,2	0,029	49	187	0,24	5,1
Pd/SAPO-11	162	0,21	5,2	0,031	50	187	0,24	5,1
Ru/SAPO-11	141	0,22	6,1	0,030	50	187	0,24	5,1
Pt/SAPO-11	145	0,22	6,9	0,030	50	187	0,24	5,1
Pt/Al-SBA-15	624	0,67	4,3	0,031	63	780	0,80	4,1
Pt/Al ₂ O ₃	272	0,80	11,7	0,031	57	287	0,84	11,7

Ez a fémmennyiség jelentősen nem változtatta meg a katalizátor savasságának jellegét (erősség-eloszlását). A katalizátorok savasságának adatait 13. táblázat tartalmazza.

13. táblázat Az alkalmazott katalizátorok savasságának adatai [96]

katalizátor	gyenge*		közepes*		erős*		összes, $\mu\text{mol/g}$
	T, °C	savasság, mmol/g	T, °C	savasság, mmol/g	T, °C	savasság, $\mu\text{mol/g}$	
Ni/SAPO-11	233	41,1	338	26,7			67,8
Pd/SAPO-11	241	43,7	343	25,2			68,9
Ru/SAPO-11	239	43,9	335	27,5			71,4
Pt/SAPO-11	233	41,6	337	27,3			68,9
Pt/Al-SBA-15	242	31,3	318	40,7	431	23,9	95,9
Pt/Al ₂ O ₃	265	63,4	316	48,4	435	13,0	124,8

* a savas helyek erősségét NH_3 -TPD mérés során a deszorpciós hőmérséklet szerint osztályozzák; gyenge savas helyek melyekről az ammónia 250°C-on deszorbeálódik, közepes melyekről 350°C-on, erős melyekről 450°C-on

A kísérleteket minden katalizátor esetén T:275 – 475°C, P:30 bar, LHSV:2,0 h⁻¹, H₂/alapanyag arány: 1200 Nm³/m³ mellett végezték el. A platina katalizátorokat vizsgálva megállapították, hogy a három katalizátor közül Pt/SAPO-11 esetén kapták a legnagyobb konverziót. A különböző fémeket tartalmazó SAPO-11 katalizátorok közül a Pt/SAPO-11-nek volt a legnagyobb az aktivitása. A hőmérséklet növelésével az összes vizsgált katalizátor esetén nagyobb volt az izoparaffin hozam és csökkent C₁₅-C₁₈ valamint nőtt a C₁₃-C₁₄ szénatomszám tartományú paraffinok hozama. Ennek oka, hogy mind az izomerizáció, mind a hidrokrakkolás karbénium ionos mechanizmussal játszódik le a katalizátor savas helyein. Figyelembe véve a katalizátorok krakkoló és izomerizáló aktivitásának arányát, a legjobb

eredményeket Pt/SAPO-11 katalizátor esetén érték el (350°C-on 88,5 % C₁₀-C₁₈ frakció, 79,4 % izoparaffin hozam, C₁-C₁₀ 9,9 %). Ennek oka, hogy a Pt-tartalom kicsi volt (0,6 wt %), így a fémdiszperzióban nem volt nagy eltérés a vizsgált három Pt-tartalmú katalizátor esetén.

Az NH₃-TPD eredményeket (13. táblázat) összehasonlítva magyarázható a katalizátorok eltérő izomerizáló aktivitása. Pt/Al₂O₃ és Pt/Al-SBA katalizátorok tartalmaztak erős savas helyeket is, míg Pt/SAPO-11 esetén ezek hiányoztak. Ez az oka az előző két katalizátor nagyobb hidrokrakkoló aktivitásának is. A különböző fémtartalmú SAPO-11 katalizátorok közül a ruténium tartalmú katalizátor gyakorlatilag nem rendelkezett izomerizáló aktivitással. Ennek magyarázata, hogy a ruténium nem mutatott megfelelő hidrogénező/dehidrogénező aktivitást, azonos katalizátorhordozó esetén. Az izomerizáló aktivitás az alkalmazott fémek hidrogénező/dehidrogénező aktivitásának sorrendjében változott.

Az izomerizáció kedvező termékei főként az egyszeresen elágazó izomerek. Ezek tulajdonságai alacsony hőmérsékleten is megfelelőek gázolaj célú felhasználásra, és cetánszámuk is még kellően nagy [99,111,112]. Minden vizsgált katalizátor esetében az egyszeresen elágazó izoparaffinok voltak az izomerizáló reakciók fő termékei. A Pt-tartalmú katalizátoron a hőmérséklet növelésével a többszörösen elágazó izoparaffinok mennyisége növekedett, az egyszeres elágazó / többszörös elágazó izoparaffinok aránya csökkent. A Pt/SAPO-11 katalizátor esetén a egyszeres elágazó / többszörös elágazó izoparaffinok arányának csökkenése a katalizátor aktivitásának kedvező tartományában kisebb mértékű volt, mint Pt/Al₂O₃ és Pt/Al-SBA esetén. Ennek oka a katalizátorok eltérő fizikai tulajdonságai, mint a pórusméret eloszlás és a savasság. Pt/SAPO-11 katalizátor mikropórusos szerkezetű, így a katalizátor alakszelektivitása miatt gátolt a többszörösen elágazó izoparaffinok kialakulása. Gong és munkatársai a savasságot nem vették figyelembe az izoparaffin eloszlás magyarázatakor, pedig a pórusátmérőn kívül ez is meghatározó paraméter. Különböző fémtartalmú SAPO-11 hordozós katalizátorok esetén megállapították, hogy a többszörösen elágazó izoparaffinok kialakulása az alkalmazott fém hidrogénező / dehidrogénező aktivitásának növekedésével csökkent.

1.8. A biogázolaj gyártás javasolt ipari megvalósítása

Az egyre növekvő mennyiségű és jobb minőségű bio-motorhajtóanyag igényre reagálva több kőolajipari vállalat és kutatóintézet nyújtott be szabadalmat természetes/hulladék trigliceridek/zsírsavak heterogén katalitikus hidrogénezésével nyert dízelgázolaj keverőkomponensek előállítására. Ezek közül a legjelentősebbek a Neste Oil NeXBTL és UOP/ENI Ecofining technológiái [91]. Ezen technológiák alapanyaga 100 % természetes és/vagy hulladék eredetű triglicerid és/vagy zsírsav (pl.: növényolajok, használt sütőolaj, hulladék trigliceridek, zsírsavak). A Neste Oil NeXBTL és a UOP/ENI Ecofining technológiáit a mellékletben részletesen ismertetem valamint a további szabadalmaztatott technológiákat egy táblázatban foglalom össze (Melléklet 1.)

1.9. A biogázolaj dízelgázolajokba való bekeverhetősége

Lapuerta [136, 137] és munkatársai BGO dízelgázolajba való bekeverésének hatását vizsgálták a kapott termékelegyek alkalmazástechnikai tulajdonságaira. A kinematikai viszkozitás BGO bekeverés hatására csökkent, mivel a BGO kinematikai viszkozitása 2,1 – 2,3 mm²/sec közötti az alkalmazott alapanyagtól és az előállítás körülményeitől függően. A kapott motorhajtóanyag elegy viszkozitása minden esetben az EN:590 szabvány által meghatározott értéken belül maradt [77]. Problematisabb tulajdonság a sűrűség. A BGO sűrűsége 770 – 720 kg/m³ és már harminc százalékos bekeverés esetén is szabványon kívüli, 820 kg/m³-es értéket kaptak. Ez a tulajdonság nagyobb sűrűségű keverőkomponensek felhasználásával kompenzálható.

Az n-BGO dízelgázolajba való bekeverése miatt a viszkozitás változása nem eredményezett jelentős eltéréseket a hajtóanyag keverékek porlaszthatóságában, a porlasztási penetrációban és a cseppméret eloszlásban. A tömegre vonatkoztatott fűtőérték a bekeverés hatására nőtt, viszont a térfogatra vonatkoztatott fűtőérték csökkent a BGO kisebb sűrűsége miatt.

A dízelgázolajok kenési tulajdonságait a HFRR (high frequency reciprocating rig - nagyfrekvenciájú koptató vizsgálat) mérési módszerrel mért kopásnyom-átmérő jellemzi. BGO bekeverés hatására a kopásnyom-átmérő értéke meredeken növekedett, a cetánszámmal együtt. Ennek oka, hogy BGO bekeverés hatására a normál- és izoparaffinok mennyiségének

növekedésével egyenes arányban csökkent az aromások mennyisége, amelyek a dízelgázolajok kenőképességének biztosításában fontos szerepet játszanak. Ugyanakkor ez az összetétel változás a cetánszám egyértelmű növekedését eredményezi. A különböző vizsgálatokban a hidegfolyási tulajdonságok romlását (CFPP érték növekedését) is megfigyelték a BGO bekeverés hatására.

Simácek [77] NiMo/ γ -Al₂O₃ katalizátoron 360°C, 70 bar, LHSV: 1,0 h⁻¹ H₂ alapanyag arány 920 Nm³/m³ műveleti paraméterek mellett előállított n-BGO gázolajokba való bekeverésének hatását vizsgálta 0 – 30 %-os mennyiségben. Az n-BGO bekeverés hatására a végforráspont kismértékben növekedett, a 250°C-ig átdestillált mennyiség pedig jelentősen csökkent; pozitívan befolyásolta cetánindexet, ami 30 %-os bekeverés hatására 13 egységet növekedett, a CFPP értéket pedig 12°C-kal növelte. A CFPP érték növekedését a szerzők hidegfolyás javító adalék hozzáadásával próbálták csökkenteni. A BASF által gyártott KEROFLUX adalék felhasználásával, 15 %-os n-BGO bekeverésig a CFPP 5 – 10°C-kal is csökkenthető volt 300 ppm adalék alkalmazásával.

Az előzőekből megállapítható, hogy nagyobb mennyiségű BGO bekeverés esetén szükséges az elegyek további adalékolása, vagy téli minőségű gázolajok előállítása esetén a n-BGO megfelelő mértékű izomerizációja [15].

Kim [26] és munkatársai vizsgálatik során tiszta n-BGO és BD valamint ezek PD-vel alkotott elegyeinek motorikus tulajdonságait vizsgálták. Megállapították, hogy BGO motorikus tulajdonságai, így a cetánszám és tömegre vonatkoztatott fűtőérték jelentősen meghaladják PD és BD értékeit. A BGO kis sűrűsége miatt viszont a térfogatra vonatkoztatott fűtőértéke alacsonyabb, mint PD és BD esetén. 1496 cm³ lökettérfogatú DOHC (double overhead controlled engine - felülvezérelt dupla vezérműtengelyes motor) motort alkalmaztak a BGO BD és PD motorikus és emissziós tulajdonságainak összehasonlítására. A kísérletek elvégzése során minden esetben igyekeztek azonos, szabványos körülményeket teremteni; valamennyi teszt elvégzése előtt új olajszűrőt, hajtóanyagszűrőt, légszűrőt szereltek be a tesztmotorba. A beszívott levegő hőmérsékletét 30 ± 2°C-ra állították be; az intercooler (közbensőhűtő) hőmérséklete 90 ± 5°C, a relatív páratartalom 55 ± 5 % volt.

A kísérletek során három fordulatszám tartományban (2000, 3000, 4000 RPM) négy terhelési szintet (20, 40, 60, 80 %) vizsgáltak. A motorikus teljesítmény vizsgálata során a normál és izomerizált-BGO és BD bekeverés hatására a bekeverés részarányának növekedésével szignifikáns teljesítmény csökkenést figyeltek meg. Ennek oka, hogy a BD és n-BGO és i-BGO térfogatra vonatkoztatott fűtőértéke kisebb, mint a fosszilis eredetű dízelgázolajé. Ennek következtében kisebb fűtőértékű, és ezáltal kisebb energia tartalmú

hajtóanyag elégetésekor kisebb teljesítmény nyerhető. Az eredmények alapján a legnagyobb teljesítmény csökkenést BD esetén mérték, legkisebbet i-BGO esetén. Megállapították, hogy BD bekeverés mértékével arányosan nőtt a hajtóanyag fogyasztás PD-hez képest. Az n-BGO és i-BGO bekeverésének hatására nem változott jelentősen a hajtóanyag fogyasztás; az a bekeverés növekedésének hatására kismértékben csökkent. Ennek magyarázata, hogy az n-BGO és i-BGO jellemzően C_{15} - C_{18} izo- és normál paraffinokat tartalmaz, szemben a PD-vel, amiben megtalálhatóak C_{10} - szénhidrogének és többgyűrűs aromás szénhidrogének is, melyeknek a cetánszáma kisebb, mint az n-BGO és i-BGO bármely komponensénél. Tehát az n-BGO és i-BGO ugyan a PD-nél kismértékben alacsonyabb fűtőértékkel rendelkezik (térfogatra vonatkoztatott fűtőérték), viszont kiemelkedő a cetánszáma és ezáltal jó égési tulajdonságai miatt motorhajtóanyagba keverve fogyasztás csökkenést eredményez. Ennek magyarázata, hogy a korom kibocsátásért elsősorban felelős aromás és többgyűrűs aromás vegyületek mennyisége jelentősen csökkent a hajtóanyagban, ugyanis egy kiváló égési tulajdonságú, nagy hidrogéntartalmú (C_nH_{2n+2}) komponenst kevertek a vizsgált hajtóanyag elegybe.

Tehát az n-BGO bekeverésének korlátozó tényezője lehet a CFPP-re gyakorolt negatív hatása, ami megfelelő mértékű izomerizációval és adalékolással kiküszöbölhető. Továbbá az n-BGO kis sűrűsége miatt kb. 30 %-os bekeverés hatására már szabványon kívüli minőségű terméket eredményez; ez lehetőséget ad nagyobb sűrűségű, gyengébb minőségű (alacsonyabb cetánszám) termékek bekeverésére. A BGO negatívan befolyásolja a dízelgázolaj kenőképességét, ami adalékolással szintén ellensúlyozható.

Korábban már ismertettem, hogy a közeljövőben több különböző bio-motorhajtóanyag keverőkomponens kerülhet egyidejűleg alkalmazásba. Tekintve a jelenleg Európában rendelkezésre álló biodízel kapacitásokat és az ipari bevezetés fázisában levő biogázolajat, legnagyobb jelentősége a közeljövőben ennek a két komponensnek lesz. Ennek megfelelően BD, n-BGO / i-BGO és PD terner keverékek alkalmazástechnikai és motorikus tulajdonságainak a vizsgálata is szükséges lehet. Ilyen terner keverékek tulajdonságait vizsgálták Lapuerta [137] és munkatársai. Munkájuk során PD / BGO, PD / BD és PD / BGO / BD keverékek alkalmazástechnikai tulajdonságait tanulmányozták. A terner elegyek elkészítése során két alap biner keverékhez adtak (a., 25 BGO / 75PD, b., 50 BD / 50 BGO) különböző mennyiségű (a., BD, b., PD) BD vagy PD keverőkomponenseket. Az „a”, alapkeveréknek választott 25BGO/75PD elegyet előző kísérleteik eredményei alapján [136] választották ki. Ezen elegy tulajdonságai még

szabványos értékeken belül voltak, hidegfolyási tulajdonságai és kenőképessége még elfogadhatóak voltak.

A „b”, elegyet 50 BGO / 50 BD a közeljövőben már a várható bio-komponens bekeverési elvárások valamint a meglévő, továbbá a várható bio-motorhajtóanyag gyártó kapacitások alapján választották ki. A vizsgált terner elegyeket a következőképpen készítették el. Az „a”, alapkeverék BD tartalmát 10 %, 20 %, 50 %-ra, a „b” alapkeverék PD tartalmát pedig 10 %, 20 %, 50 %-ra állították be. Az eredmények alapján megállapították, hogy mind a két terner elegy sűrűsége lineárisan változott a bekevert harmadik komponens mennyiségével. A sűrűség BD bekeverés hatására nőtt, BGO bekeverés hatására csökkent. Így a BGO bekeverés miatti sűrűség csökkenés BD bekeverésével jól ellensúlyozható. Mind a BD, mind a BGO bekeverés hatására nőtt a viszkozitás. A viszkozitás és az elegy összetétele közötti nem lineáris összefüggés magyarázata a molekulák közötti erősebb intermolekuláris kölcsönhatás. Nagyobb viszkozitás a hajtóanyag rosszabb porlaszthatóságát (nagyobb átlagos cseppméret), és így rosszabb égési tulajdonságait (nagyobb korom kibocsátás, rosszabb hajtóanyag felhasználási határfok) eredményezi.

A tömegre vonatkoztatott fűtőértéket az n-BGO bekeverés csak kismértékben növelte, ezzel szemben a BD bekeverése jelentős mértékben csökkentette. A térfogatra vonatkoztatott fűtőértéket mind a két bio-komponens csökkentette. A fűtőérték csökkenése mind tömegre, mind térfogatra vonatkoztatva megfigyelhető, a BD fosszilis eredetű dízelgázolajhoz viszonyítva kisebb fűtőértéke és nagyobb sűrűsége miatt. BD bekeverésének további korlátozó tényezője lehet annak az energiasűrűséget csökkentő hatása. A BGO bekeverése jelentős mértékben növelte az adott hajtóanyag elegy cetánszámát, ezáltal javította az égési tulajdonságait is, ami jelentősen növelheti az adott hajtóanyag felhasználási hatékonyságát. Ezzel szemben ezt a BD bekeverése jelentősen rontotta. Mind a két bio-motorhajtóanyag keverőkomponens esetén a hidegfolyási tulajdonságok erősen korlátozó tényezők.

Figyelembe véve az Európai Unió szabályozását a közeljövőben elkerülhetetlen lesz több különböző összetételű (generációs) bio-motorhajtóanyag egyidejű alkalmazása, tekintve a meglévő biodízel kapacitásokat és az egyre növekvő bio-komponens részarány előírásokat a közlekedési és szállítmányozási szektorban (2020-ra 10 %) [5]. Ez, figyelembe véve a biodízel bekeverésének korlátozását (az EN590:2017 szabvány szerint), csak BGO és BD együttes felhasználásával érhető el. A BGO kiváló motorikus tulajdonságai (kiemelkedő cetánszám, viszonylag alacsony viszkozitás, és így jó porlaszthatóság) miatt akár 25 – 50 %-ban is bekeverhető dízelgázolajokba, ha elegendő mennyiségben rendelkezésre áll. Bekeverését korlátozó tényezők a hidegfolyási tulajdonsága (csak n-BGO), kis sűrűsége és

nem megfelelő kenőképessége. A hidegfolyási tulajdonságok a megfelelő mértékű izomerizációval és/vagy adalékolással jelentősen javíthatók; az izomerizáció mértékének beállításával a hidegfolyási tulajdonságok hozzá igazíthatóak téli és nyári minőségű gázolajok minőségi elvárásaihoz. A BGO ezen hangolható tulajdonságával növelhető a finomítói rugalmasság. Kicsi sűrűsége és kiváló motorikus tulajdonságai lehetőséget adnak nagyobb sűrűségű, gyengébb minőségű, olcsóbb szénhidrogén áramok bekeverésére. Nem megfelelő kenési tulajdonságai pedig adalékolással és a BD-vel (jó kenőképesség) való együttes alkalmazásával könnyen javíthatóak. Mindezek alapján a BGO a jövő elvárásait figyelembe véve ígéretes és elterjedő bio-motorhajtóanyag keverőkomponens lehet.

1.10.A szakirodalmi eredmények összefoglalása és következtetések

Irodalomkutatási tevékenységem során számos hazai és külföldi közleményt, szabadalmat és a tématerületen megjelent összefoglaló tanulmányt és könyvet tekintettem át. Rendszereztem a természetes/hulladék trigliceridek növényolajok heterogén katalitikus hidrogénezésére (olefines kettőskötés telítés, oxigéneltávolítás stb.) alkalmazható katalizátorokat. Ismertettem a különböző katalizátorokon elért eredményeket. Vázoltam az előállított normál-paraffinokban dús frakciók izomerizáló minőségjavításának szükségességét és lehetséges megoldásait, beleértve az alkalmazható katalizátorokat. A szakirodalmi közlemények alapján ismertettem a biogázolaj motorhajtóanyagokba való bekeverhetőségét. Végül szabadalmi bejelentések alapján is áttekintettem a fontosabb biogázolaj gyártó technológiákat.

A szakirodalmi adatok és EU törvényi szabályozása alapján 2020-ra 10 energia%-nak kell lennie a megújuló hajtóanyag részaránynak, ami 2030-ra tovább növekedhet. A jelenleg alkalmazott dízelgázolaj bio-keverőkomponenst (biodízel) kedvezőtlen alkalmazás-technikai tulajdonságai miatt az EN590:2017 szabvány 7,0 v/v%-ban maximálta. Így a 2020-ra előírt 10 energia% teljesítéséhez is, de a jövőbeli elképzelések megvalósításához is mindenképpen szükséges több különböző forrásból (pl.: használt sütőolaj, egyéb hulladék trigliceridek) származó bio-motorhajtóanyag együttes használata.

A biodízel mellett paraffin bázisú bio-keverőkomponensek felhasználásának térnyerése várható azoknak a biodízellel viszonyított kiváló alkalmazástechnikai tulajdonságai miatt. Ezek közül a közeljövőben legjelentősebb a BGO lesz, ami a meglévő finomítói struktúrába integrálható módon, költséghatékonyan előállítható a természetes/hulladék trigliceridek és zsírsavak heterogén katalitikus hidrogénezésével.

A BGO gyártás esetén alapanyagok tekintetében számításba vehető minden természetes trigliceridforrás úgy, mint ipari olajnövényekből előállított növényolajok, élelmiszeripari növényolajok és azok gyártása során keletkezett melléktermékek, hulladék eredetű trigliceridek, mint például használt sütóolaj, hús- és fehérje feldolgozó üzemek hulladék zsiradéka. A hulladék eredetű trigliceridek gondosabb előkészítést igényelnek feldolgozás előtt. A katalizátor aktivitását károsan befolyásoló komponensek eltávolítása szükséges. Ezek főként Ca-, Na- és Mg-tartalmú vegyületek, amelyek a katalizátor savas helyeit mérgezhetik. A foszfortartalmú vegyületek szintén mérgezik a katalizátort felületi lerakódások kialakulásának elősegítésével, ami a továbbiakban a katalizátorágy eldugulásához is vezethet. Ezen komponensek eltávolítására, a szakirodalmi adatok alapján, megfelelő a lúgos és savas nyálkátlanító eljárás. Valamint szükséges a mechanikai szennyeződések előzetes szűréssel történő eltávolítása.

Összefoglalva az Európai Unió által 2020-ra és ezt követően elvárt arány is teljesíthető lehet BGO bio-keverőkomponens felhasználásával. Ez a komponens a korszerű Diesel-motorok egyre magasabb minőségi igényeit is képes hosszú távon kielégíteni. A legnagyobb probléma az alapanyagok nagyon korlátozott mennyiségben való rendelkezésre állása az egész világon. Dolgozatom kísérleti része ezeknek a részbeni megoldására célirányosan kiválasztott alapanyagokkal végzett kísérletsorozatokat és azok eredményeit tartalmazza.

2. KÍSÉRLETI RÉSZ

Ebben a főfejezetben ismertetem a kutatási tevékenységem fő célkitűzéseit, a kísérleti feltételeket, az alapanyagokat, a katalizátorokat, a kísérleti berendezést, a vizsgálati módszereket, továbbá a nyert eredményeket és ezek értékelését.

2.1. A kutatómunka célkitűzései

Kutatómunkám célkitűzései egy olyan többkomponensű katalitikus rendszer alkalmazhatóságának tanulmányozása volt, melynek segítségével természetes / hulladék trigliceridekből (használt sütőolaj és nagy erukasav-tartalmú repceolaj) gázolaj forráspont tartományú bioparaffin elegy, állítható elő, és ebből az elegyből izomerizációs minőségjavítással és / vagy MDFI adalék hozzáadásával olyan gázolaj keverőkomponensek állíthatók elő amelyek legalább 10 %-ban bekeverhető fosszilis eredetű téli minőségű dízelgázolajba.

A mennyiségi igények és a fenntarthatóság követelményeivel való harmonizálás miatt szükséges a technológia alapanyag bázisának szélesítési lehetőségeit is vizsgálni. Ennek megfelelően célom volt, olyan olajnövény(hibrid)ből nyert növényolaj feldolgozhatóságának vizsgálata, amely alapanyagbázisának biztosítása nem jelent konkurenciát az élelmiszer és takarmány alapanyagai számára.

Mindezen alapelveket figyelembe véve kutató munkám fő célja volt olyan, Magyarországon vagy a Közép- Európai régióban fellelhető alapanyag források felhasználhatóságának vizsgálata, melyek elsősorban nem étkezési célú olajnövényekből nyerhetők vagy hulladék eredetűek pl.: használt sütőolaj. Ennek megvalósítására kísérleti tevékenységem keretében vizsgáltam nagy erukasav-tartalmú repceolaj (*Brassica napus*) és használt sütőolaj hidrogénezésének lehetőségét. Ezen alapanyagok esetén CoMo/Al₂O₃ és NiMo/Al₂O₃ katalizátorok alkalmazhatóságát vizsgáltam részletesen. Célom volt tanulmányozni a műveleti paraméterek hatását a gázolaj forráspont tartományú céltermékelegy (normál paraffinokban dús gázolajforráspont tartományú bioparaffin elegy nBGO) hozamára, összetételére (beleértve az izoparaffin tartalmat is), továbbá az egyes oxigéneltávolító reakcióutak arányát.

Az Európai Unió azon törekvését figyelembe véve, hogy az alapanyagok főleg hulladék eredetűek legyenek (e források felhasználásával előállított bio-komponensek kétszeres súllyal kerülnek elszámolásra), a Magyarországon begyűjtött használt sütóolaj motorhajtóanyag célú átalakítási lehetőségeit szintén tanulmányoztam. A használt sütóolaj esetén annak nagy szennyező anyag tartalmának eltávolítására célirányosan kiválasztott tisztítási műveleteket használtam. A hidrogénezési kísérleteket három különböző katalizátoron végeztem el. Ezek a következők voltak $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Céлом volt tanulmányozni az egyes katalizátorok esetén a műveleti paraméterek hatását a gázolaj forráspont tartományú frakció hozamára, összetételére. Céлом volt továbbá az egyes katalizátorok esetén az oxigéneltávolító reakcióutak arányainak összehasonlítása is.

A kísérletek műveleti paramétereit tanszéki előkísérletek és elméleti számítások alapján határoztam meg. Céлом volt továbbá a kísérlet-sorozatokban kiválasztott katalitikus rendszerek (alapanyag, katalizátor és műveleti paraméterek) ipari alkalmazhatóságának vizsgálata kb. 1000 órás tartamkísérletek keretében. Vizsgáltam ezen alapanyagokból előállított nBGO és iBGO dízelgázolajba való bekeverhetőségét. A nyert tapasztalatok alapján céлом volt az általam előállított főként $\text{C}_{17}/\text{C}_{18}$ és $\text{C}_{21}/\text{C}_{22}$ magas CFPP értékű ($> +20^\circ\text{C}$) bioparaffin (nBGO) elegy katalitikus izomerizáló minőségjavítási lehetőségének vizsgálata alacsony hőmérsékleten is jó folyási tulajdonságú termékelegyek előállítására. (így a: természetes trigliceridekből előállított bioparaffin elegy téli minőségű gázolajokba is legalább 10 V/V %-ban bekeverhető legyen) Ennek keretében tanulmányoztam a műveleti paraméterek hatását a termékelegy hozamára és izoparaffin tartalmára. Ezen kísérletek alapján céлом volt meghatározni azt a minimálisan szükséges izoparaffin koncentrációt, amely lehetővé teszi a célul kitűzött bekeverési arány elérését. További céлом volt meghatározni az izoparaffin koncentráció azon tartományát, amely lehetővé teszi $+5^\circ\text{C}$ és -20°C CFPP értékű gázolajok előállítását a megadott bioparaffin bekeverési hányad mellett. Ennek keretében a technológia rugalmasságát kihasználva megállapítottam azoknak a műveleti paramétereknek vagy paraméter kombinációknak a tartományát is, melyek ezt a rugalmasságot biztosítják. Ezen kívül vizsgáltam az előállított nBGO/iBGO dízelgázolaj elegyek hidegfolyási tulajdonságainak adalékozással való finomhangolási lehetőségét is.

2.2. Kísérleti feltételek

A heterogén katalitikus kísérleteimhez a MOL Ásványolaj- és Széntechnológiai Intézeti Tanszék által rendelkezésemre bocsátott reaktorrendszert és célirányosan kiválasztott alapanyagokat, katalizátorokat és műveleti paramétereket használtam.

2.2.1. Felhasznált anyagok

A természetes trigliceridek heterogén katalitikus oxigéneltávolításának vizsgálatára végzett kísérletek alapanyagai minden esetben magyarországi eredetűek voltak. Ezen alapanyagok főbb tulajdonságait a 14. táblázatban foglaltam össze.

14. táblázat Az alkalmazott alapanyagok főbb tulajdonságai

Minőségi jellemzők	Használt sütóolaj	Nagy erukasav-tartalmú repceolaj
Kinematikai viszkozitás, 40°C, mm ² /s	42,60	46,56
Sűrűség (15°C), g/cm ³	0,9432	0,9804
Savszám, mgKOH/g	6,2	1,8
Jódszám, g I ₂ /100g	128	42
Kokszosodási maradék (Conradson szám), %	1,12	0,16
Lobbanáspont, °C	>250	>250
Hidegszűrhetőségi határhőmérséklet, °C	>35	32
Cetánszám	32	42
Zsírsavösszetétel, %		
C16:0	5,0	2,3
C16:1	0,1	0,1
C18:0	3,0	1,2
C18:1	28,0	28,8
C18:2	54,8	12,4
C18:3	0,3	8,3
C20:0	0,2	0
C20:1	0	4,8
C22:0	0,5	0,1
C22:1	0	41,8
Egyéb	8,1	0,2

Nagy erukasavtartalmú repceolaj

A Pannon Egyetem Georgikon Kar irányításával K+F együttműködés keretében termesztett speciális, nagy erukasav-tartalmú repce hibridből (*Brassica napus*) hideg sajtolással nyert, majd 2,0 bar nyomáson történő szűréssel tisztított növényolaj volt. A préselést a Biogold Kft. (Nemesvámos) végezte.

Használt sütóolaj

A használt sütóolajat a MOL Ásványolaj- és Széntechnológiai Intézeti Tanszék bocsátotta rendelkezésemre. Ez a Biofilter Kft. által Magyarországon begyűjtött, nagyüzemi konyhákban származó használt sütóolaj volt. Ebből 80°C hőmérsékleten 2,0 bar nyomáson szűréssel távolítottam el a szilárd szennyező anyagokat.

C₁₇/C₁₈, C₂₁/C₂₂ bioparaffin elegy

A kutatási együttműködés keretében fejlesztett Pt/SAPO-11 katalizátoron végzett izomerizációs kísérletsorozatok alapanyagai C₁₇/C₁₈, C₂₁/C₂₂ bioparaffin elegyek voltak, melyeket használt sütóolaj, vagy nagy erukasav-tartalmú repceolaj hidrogénező oxigéneltávolításával állítottunk elő kb. 1000 órás tartamkísérletekkel.

Az izomerizációs kísérletek során alkalmazott, főleg normál bioparaffinokból álló elegyeket is, irányításommal ezen alapanyagokból, az előkísérletek alapján meghatározott optimális műveleti paraméterek mellett, 1000 órás tartamkísérlet keretében állítottunk elő. Ezek főbb tulajdonságait a 15. táblázat tartalmazza.

15. táblázat Bioparaffin elegyek főbb jellemzői

Minőségi jellemzők	C ₁₇ /C ₁₈ bioparaffin elegy	C ₂₁ /C ₂₂ bioparaffin elegy
Kinematikai viszkozitás, 40°C, mm ² /s	3,427	3,493
Sűrűség, (15°C) g/cm ³	0,7776	0,7923
Zavarosodás pont, °C	26	32
Cetánszám	101	124
Paraffin összetétel, %		
C ₁₄ -	0,1	0,2
C ₁₄	0,2	0,1
C ₁₅	2,4	0
C ₁₆	5,0	2,3
C ₁₇	36,1	29,5
C ₁₈	52,7	28,8
C ₁₉ +	3,5	6,1
C ₂₀		5,6
C ₂₁		14,8
C ₂₂		12,5
C ₂₂ +		0,1

Katalizátorok

A természetes trigliceridek / zsírsavak hidrogénező oxigéneltávolítását kereskedelmi HDS katalizátorokon és célszerűen módosított (a katalizátor hordozó nagyobb hőmérsékletű kalcinálásával növekedett a katalizátorhordozó savassága) katalizátorokon vizsgáltam (NiMo/Al₂O₃, CoMo/Al₂O₃, NiW/Al₂O₃). Az oxigén eltávolítás során kapott nagy normálparaffin tartalmú bioparaffin elegy izomerizációs minőségjavításának kísérletei során célirányosan előállított Pt-SAPO-11 katalizátort használtam, (szabadalom száma: Hung. Pat. 225 912)[130].

Gázok

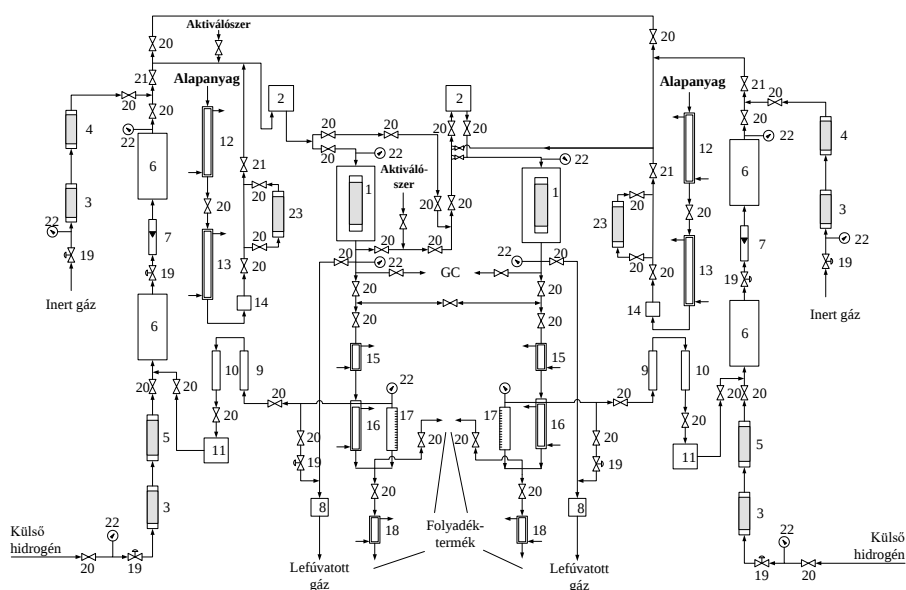
A hidrogénező oxigéneltávolítás és izomerizációs kísérletek során a Messer Hungarogáz Kft. által forgalmazott ipari tisztaságú (2.5) hidrogéngázt, a termékekből a H₂S eltávolítására ipari tisztaságú (2.5) nitrogéngázt alkalmaztam. Az alapanyagok és termékek gázkromatográfiás elemzéséhez szintén e vállalat által forgalmazott nagy tisztaságú gázokat, hidrogént (5.0), nitrogént (5.0), héliumot (4.6) és szintetikus levegőt (szénhidrogén mentes) használtam.

2.2.2. Kísérleti berendezés

A kísérleteket két csőreaktort (hasznos térfogat: 100-200 cm³) tartalmazó berendezés egyik mérési ágában végeztem. A reaktorrendszer a 12. ábrán látható. Ez tartalmazta mind azokat a készülékeket és gépegységeket, amelyek egy korszerű ipari hidrogénező, illetőleg izomerizáló üzem reaktorkörében is megtalálhatóak. A berendezés szabályzó rendszere alkalmas volt a főbb műveleti paraméterek olyan pontossággal történő beállítására és az értékek hosszútávon történő megfelelő pontosságú tartására, ami legalább az iparban alkalmazottaknak is megfelel. (hőmérséklettartomány: környezeti-550°C, nyomástartomány: 2-150 bar).

A kísérleteket állandósult aktivitású katalizátorokon és folyamatos üzemmódban végeztük. A kísérleti berendezésben uralkodó állapotot akkor tekintettük állandósultnak, ha a mérési paraméterek legalább 2-4 órán át már csak az előírt határokon belül változtak és a termékek egy kiválasztott jellemző minőségi adata már csak a technológiai rendszer és a vizsgálat együttes hibahatárán belül változott. Az egyes mérési pontok fő periódusának időtartama legalább 3-10 óra volt. A katalizátor esetleges aktivitásváltozásának nyomon követésére az egyes vizsgált hőmérsékleteken mindig megismételtük az első mérési pontok egyikét.

A kísérletek végrehajtása során a mérendő adatokat 15 percenként rögzítettük. A műveleti paramétereket a következő pontossággal tartottuk: hőmérséklet: $\pm 1,0^\circ\text{C}$, nyomás: $\pm 0,5$ bar, folyadék betáplálás sebessége: $\pm 1,5\%$, H₂/alapanyag térfogatarány: $\pm 2,0\%$.



12. ábra kísérleti berendezés elvi vázlata

(1 reaktor; 2 előmelegítő; 3 oxigén átalakító; 4, 5 gázsűrítő; 6, 10 gázsűrő; 7 gáz áramlásmérő; 8 gázóra; 9 cseppfogó; 11 kompresszor; 12, 13 alapanyag tároló és -adagoló bűretta; 14 szivattyú; 15, 18 hűtő; 16 szeparátor; 17 szintjelző; 19 szabályozószelep; 20 elzáró szelep; 21 visszacsapó szelep; 22 nyomásmérő; 23 alapanyag szárítót)

2.2.3. Kísérleti módszerek

A kísérletek során 100 vagy 200 cm³ hasznos térfogatú „down flow” csőreaktort alkalmaztam, a kísérletek során a katalizátor mennyisége 80 cm³ volt. A szilícium-karbiddal hígított katalizátor ágyat különböző méretű üveggyöngyökből kialakított, felülről folyadék eloszlató, alulról tartó töltetek fogták közre. Az egyes kísérletsorozatok esetén alkalmazott műveleti paraméterek tartományát a 16. táblázat tartalmazza.

16. táblázat A kísérletek során alkalmazott műveleti paraméter kombinációk

Műveleti paraméter	Heterogén katalitikus oxigéneltávolítás	Normál-paraffinok hidroizomerizációja
Hőmérséklet, °C	280 - 380	250 – 350
Nyomás, bar	20 - 80	20 – 80
Folyadékterhelés, h ⁻¹	1,0 – 5,0	1,0 – 5,0
H ₂ /alapanyag arány Nm ³ /m ³	400 - 800	200 - 800

2.2.4. Vizsgálati és számítási módszerek

A kísérletsorozatok során nyert termékelegyek tulajdonságainak meghatározását szabványos és saját fejlesztésű mérési módszerekkel végeztem. A szabványos módszereket 17. táblázat tartalmazza.

17. táblázat Az alkalmazott szabványos mérési módszerek

Tulajdonság	Vizsgálati módszer
Cetánszám (Ignation Quality Tester)	ASTM D 4737
Cetánszám (motor módszer)	MSZ EN ISO 5165:1999
Desztillációs jellemzők	MSZ EN ISO 3405:2006
Fém tartalom (Ca+Mg) és (Na + K)	MSZ EN 14538:2004 és MSZ EN 14108:2004
Forrásponteloszlás	MSZ EN 15199-2:2007
Hidegszűrhetőségi határhőmérséklet	MSZ EN 116:1999
Jódszám	MSZ EN 14111:2004
Kéntartalom	MSZ EN ISO 20846:2004
Kinematikai viszkozitás 40°C-on	MSZ EN ISO 3104:1996
Kokszosodási maradék	MSZ EN ISO 10370:1997
Nitrogéntartalom	ASTM D 6366-99
Sűrűség	MSZ EN ISO 3675:2000
Szerves termékelegy összetétele	MSZ EN 15199-2:2007
Víz tartalom	MSZ EN ISO 12937:2001
Zárttéri lobbaspont	MSZ EN ISO 2719:2003
Zsír savösszetétel	MSZ EN ISO 5509:2000; MSZ EN 14103:2004

A katalizátorok fizikai, kémiai és texturális tulajdonságait szabványos és nem szabványos módszerekkel vizsgáltam, amelyeket a 18. táblázat tartalmaz.

18. táblázat Katalizátorok vizsgálata során alkalmazott szabványos mérési módszerek

Tulajdonság/összetétel	Vizsgálati módszer
Pt-diszperzitás	CO kemisorpció módszer
Fajlagos felület	BET módszer
Savasság	kémiaailag kötött ammónia hőmérséklet-programozott deszorpciója (TPD)
Platina-tartalom	UOP-274 szabvány induktív csatolású plazma spektroszkópia (ICP)
Kobalt-tartalom	induktív csatolású plazma spektroszkópia (ICP)
Nikkel-tartalom	
Molibdén-tartalom	
Foszfor-tartalom	
Szilícium-tartalom	UOP-303 szabvány
Alumínium-tartalom	UOP-873 szabvány

Számítási módszerek

A konverziót a gáz és a cseppfolyós szénhidrogén termékek elemzési eredményei segítségével határoztam meg. Szükség esetén a H₂S eltávolítása után a konverzió ennek a frakciónak az alapanyagra vonatkoztatott mennyisége.

A termékhozamokat (gáz, benzin, JET, biogázolaj, víz és maradék) szintén az előző adatok alapján adtam meg. A szénhidrogén termékelegyek frakciókra való szétválasztását atmoszférikus és vákuumdesztillációval végeztem, illetve szimulált gázkromatográfiás desztillációval határoztam meg.

Az izoparaffin tartalom meghatározását kromatográfiás módszerrel végeztem. Az alkalmazott készülék Shimadzu GC2010 volt, [kolonna Zebron MXT-1, detektor lángionizációs (FID) volt].

A HDO reakciók részarányát a termékelegyen levő C₁₇ és C₁₈ szénatomszámú paraffinok arányából számítottam használt sütőolaj esetén. Nagy erukasav-tartalmú repceolaj esetén pedig a C₁₇ és C₁₈ szénatomszámú paraffinok arányán kívül figyelembe vettem a C₂₁ és C₂₂ szénatomszámú paraffinok arányát is.

Ugyanis a zsírsavaknak, mint egyértékű páros számú karbonsavaknak több, mint 200 változata ismert. A zsírsavak bioszintézise acetil-CoA-ból (acetil-koenzim A) indul, és egymást követő ciklusokból áll. Minden egyes ciklusban 2 szénatommal hosszabbodik, ez az oka annak, hogy a különböző zsírsavak szénláncá mindig páros számú.

A termékelegyen megjelenő páratlan szénatom számú paraffinok csak HDC (dekarboxilezés és dekarbonilezés) és krakkoló reakciókból származhatnak (lásd előző indoklást). Ennek következtében a főként C₁₈ zsírsavakat tartalmazó növényolajok esetén a

termékelegy C₁₈/C₁₇ paraffinok aránya kiválóan alkalmas a HDO (hidrogénező oxigén eltávolítás) és HDC (dekarboxilezés, dekarbonilezés) reakciók arányának követésére.

A reakcióban keletkező gáztermékek összetételét szintén kromatográfiás módszerrel határoztam meg. A reaktorrendszer fázisszeperatorából érkező gázelegy nyomását egy expanziós szelepen 1,2 bar-ra állítottam, majd 2,5 dm³/perc áramlási sebességgel a gázkromatográfba vezettem. Ez egy Thermofinigran típusú kromatográf volt, az alkalmazott kolonna pedig Carboxen Plot 1010, a detektor pedig hővezetőképességi (TCD) volt.

Elméleti számítási módszerek

A kísérletek során alkalmazott alapanyagok, természetes trigliceridek nem egyedi molekulák, hanem különböző összetételű zsírsav-észter / zsírsav elegye. Az alkalmazott növényolaj zsírsav összetételének ismeretében kiszámítható a reakciók során várható elméleti bio-paraffin hozam, mind HDO és DCO, DCX reakciók esetén valamint az ezen reakciókhoz tartozó elméleti hidrogénfogyasztás. Trigliceridek jellemzése esetén elsősorban a trigliceridet alkotó zsírsav oldalláncok szénatom számának hosszát adom meg (ez jól mérhető az MSZ EN 14103 szabvány alapján), valamint a kettőskötések száma a triglicerid jódszámából számítható. A bemutatott elméleti számítások során olyan idealizált triglicerid molekulával végeztem a számításokat, mely csak azonos zsírsav oldalláncokat tartalmazott.

A trigliceridek molekulatömegét, melyek csak azonos zsírsav oldalláncokból épülnek fel a következő képlet felhasználásával számítottam.

$$M_{TG} = C_{3n+3}H_{6n-6m+2}O_6 \quad \text{1. egyenlet}$$

ahol:

n: a triglicerid zsírsav oldalláncának szénatomszáma

m: kettőskötések száma a molekulában

Az alapanyagra vonatkoztatott paraffinhozam HDO, DCO és DCX esetén pedig az alábbi képletekkel számítható.

$$HDO (\%) = \frac{3 \cdot (12 \cdot x + (2 \cdot x + 2))}{12 \cdot (3 \cdot x + 3) + (6 \cdot x - 6 \cdot y + 2) + 96} \cdot 100 \quad \text{2. egyenlet}$$

$$DCO, DCX (\%) = \frac{3 \cdot (12 \cdot (x-1) + (2 \cdot (x-1) + 2))}{12 \cdot (3 \cdot x + 3) + (6 \cdot x - 6 \cdot y + 2) + 96} \cdot 100 \quad \text{3. egyenlet}$$

ahol:

x: az alapanyag triglicerid zsírsav oldalláncának átlagos szénatomszáma

y: kettőskötések átlagos száma az alapanyagra vonatkoztatva

HDO: hidrogénező oxigéneltávolítás esetén elérhető hozam

DCO: dekarbonilezés esetén elérhető hozam

DCX: dekarboxilezés esetén elérhető hozam

Az alapanyag jódszámának ismertében számíthatjuk annak kettőskötés tartalmát (6. melléklet), valamint az átlagos zsírsav szénatomszám ismeretében számíthatjuk a reakció hidrogén szükségletét

$$H_2^{HDO} \left(\frac{Nm^3}{m^3} \right) = \frac{(12+3y) \cdot 8,314 \frac{J}{molK} \cdot 298,15 K}{101325 Pa} \cdot \frac{\rho_{triglicerid} kg/m^3}{\bar{M}_{triglicerid} kg/kmol} \cdot 1000 \quad \text{4. egyenlet}$$

$$H_2^{DCO} \left(\frac{Nm^3}{m^3} \right) = \frac{(9+3y) \cdot 8,314 \frac{J}{molK} \cdot 298,15 K}{101325 Pa} \cdot \frac{\rho_{triglicerid} kg/m^3}{\bar{M}_{triglicerid} kg/kmol} \cdot 1000 \quad \text{5. egyenlet}$$

$$H_2^{DCX} \left(\frac{Nm^3}{m^3} \right) = \frac{(6+3y) \cdot 8,314 \frac{J}{molK} \cdot 298,15 K}{101325 Pa} \cdot \frac{\rho_{triglicerid} kg/m^3}{\bar{M}_{triglicerid} kg/kmol} \cdot 1000 \quad \text{6. egyenlet}$$

ahol:

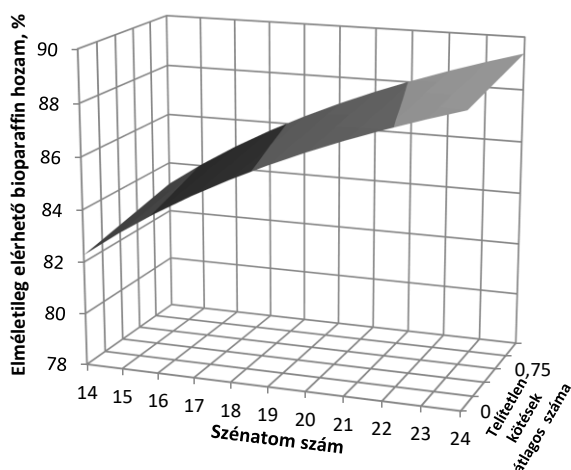
y: kettőskötések átlagos száma az alapanyagra vonatkoztatva

HDO: hidrogénező oxigéneltávolítás esetén szükséges hidrogén mennyiség

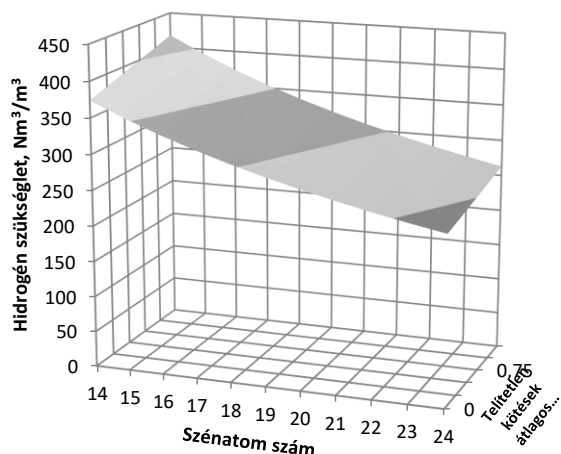
DCO: dekarbonilezés esetén elérhető hozam

DCX: dekarboxilezés esetén elérhető hozam.

Az előzőekben vázolt egyenleteket felhasználva kiszámítható, hogy az alapanyag triglicerid zsírsav oldalláncának szénatomszáma és a kettőskötések átlagos száma hogyan befolyásolja az elérhető bioparaffin hozamot (13. ábra) és a szükséges hidrogén mennyiségét (14. ábra).



13. ábra Elérhető bio-paraffinhozam változása az alapanyag triglicerid-molekula zsírsav oldallánc szénatomszámának és a molekulában található telítetlen kötések számának függvényében



14. ábra Hidrogénszükséglet változása az alapanyag triglicerid-molekula zsírsav oldallánc szénatomszámának és a molekulában található telítetlen kötések számának függvényében

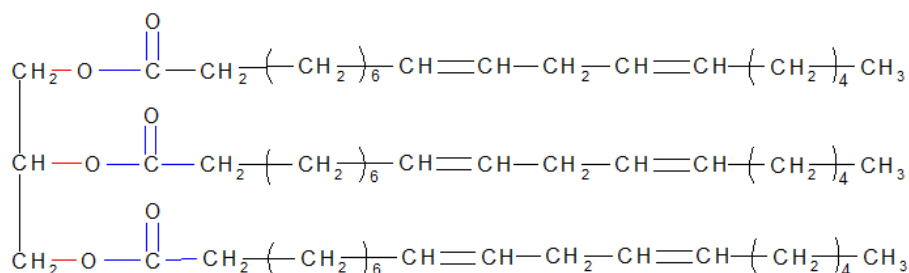
Mindezek alapján tehát olyan alapanyagot kell választani, amely lehetőleg nagy szénatomszámú zsírsavakat tartalmazó trigliceridekből áll, valamint lehetőleg a kettőskötés tartalom minél kisebb. Ezen kritériumok alapján kiválasztott alapanyag esetén nagy hozammal és kis hidrogén felhasználással állítható elő bio-gázolaj természetes trigliceridekből.

Az előzők értelmében az általam kiválasztott és alkalmazott alapanyagok gázolajok bio-keverőkomponenseinek előállítására a következők: nagy erukasav-tartalmú repceolaj és használt sütőolaj.

A számítási módszereket a jobb áttekinthetőség miatt egy idealizált triglicerid molekulára mutatom be. Modell vegyületnek egy olyan triglicerid molekulát választottam, amelynek oldalláncai csak két telítetlen kötést tartalmazó 18 szénatomszámú linolsav ($C_{18}H_{32}O_2$) oldallácokat tartalmaztak. (15. ábra)

$$M_{TG} = C_{3n+3}H_{6n-6m+2}O_6 = 12_{3*18+3}H_{6*18-6*2+2}O_6 = C_{57}H_{98}O_6$$

A számítások során használt modellvegyület összegképlete $C_{57}H_{98}O_6$, molekulatömege 878 g/mol, sűrűsége pedig 907 kg/m³.



15 ábra A számításoknál bemutatott triglicerid szerkezeti képlete

A hidrogénező oxigéntávoltítás (HDO) során lejátszódó kémiai reakció



1 mol trigliceridből kiindulva 878 g alapanyagból 3 mol céltermék, azaz 3 mol 18 szénatomot tartalmazó paraffin keletkezik, melyeknek molekulatömege 254 g/mol, ami 762 g.

Így az elméleti paraffin hozam:

$$Y_p = \frac{m_{\text{C}_{18}\text{paraffin}}}{m_{\text{triglicerid}}} = \frac{762\text{g}}{878\text{g}} * 100 = 86,79\%$$

az alapanyag térfogatra vonatkoztatott hidrogénfogyasztást pedig a következőképpen számítottam ki:

$$\text{hidrogén}_{\text{fogyasztás}} = \frac{V_{\text{hidrogén}}^{\text{normál}}}{V_{\text{triglicerid}}} = \frac{\frac{n_{\text{hidrogén}} R T}{p}}{\frac{\rho_{\text{triglicerid}}}{m_{\text{triglicerid}}/1000}} = \frac{n_{\text{hidrogén}} R T \rho_{\text{triglicerid}}}{p_{\text{hidrogén}} m_{\text{triglicerid}}} 1000$$

$$\text{hidrogén}_{\text{fogyasztás}} = \frac{18\text{mol} \cdot 8,314 \text{ J/molK} \cdot 298 \text{ °K} \cdot 908,2 \text{ kg/m}^3}{101325 \text{ Pa} \cdot 878\text{g}} 1000 = 455 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$$

A dekarboxilezés (HDX) során lejátszódó kémiai reakció

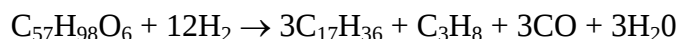


1 mol trigliceridből kiindulva 878 g alapanyagból 3 mol céltermék, azaz 3 mol 17 szénatomot tartalmazó paraffin keletkezik, amelynek molekulatömege 240 g/mol, ami 720 g.

$$Y_P = \frac{m_{\text{C}_{17} \text{ paraffin}}}{m_{\text{triglicerid}}} = \frac{720 \text{ g}}{878 \text{ g}} * 100 = 82,01\%$$

$$\text{hidrogén}_{\text{fogyasztás}} = \frac{9 \text{ mol } 8,314 \text{ J/molK } 298 \text{ }^\circ\text{K } 908,2 \text{ kg/m}^3}{101325 \text{ Pa } 878 \text{ g}} 1000 = 227 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$$

A dekarbonilezés (HDC) során lejátszódó kémiai reakció



$$Y_P = \frac{m_{\text{C}_{17} \text{ paraffin}}}{m_{\text{triglicerid}}} = \frac{720 \text{ g}}{878 \text{ g}} * 100 = 82,01\%$$

$$\text{hidrogén}_{\text{fogyasztás}} = \frac{12 \text{ mol } 8,314 \text{ J/molK } 298 \text{ }^\circ\text{K } 908,2 \text{ kg/m}^3}{101325 \text{ Pa } 878 \text{ g}} 1000 = 303 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$$

A HDO reakciók részarányának számítása kromatográfiás eredmények alapján

A HDO és a DCX / DCO reakciók részarányát kromatográfiás eredmények alapján határoztam meg. Figyelembe véve, hogy a természetben a trigliceridek oldalláncát képző zsírsavak szénatomszáma páros lehet csak. Így a belőlük képződött trigliceridek közül a páros szénatomszámúak a HDO reakció termékei, a páratlan szénatomszámúak DCO/DCX és/vagy HDC reakciókban keletkezhetnek. Ezért a C_{18} és C_{17} paraffinok arányából számítható HDO reakció százalékos részesedése az oxigéneltávolító reakciók közül.

Ezeknek a mennyiségét kromatogrammon a C_{17} és C_{18} normál paraffinokhoz tartozó görbe alatti területből számítottam ki.

nC17 18,79 m/m %
iC17 0,73 m/m %
nC18 29,68 m/m %
iC18 1,33 m/m %

$$C_{18}/C_{17} = (29,68+1,33)/ (18,79+0,73) = 1,59$$

$$HDO\% = (C_{18}/C_{17}/(1+C_{18}/C_{17}))*100 = (1,59/(1+1,59))*100 = 61,39 \%$$

Statisztikai módszerek

A kísérletek során kapott adatok összehasonlítását grafikus módszerek alkalmazásán kívül statisztikai módszerekkel végeztem, ezek részletes leírása a 4.mellékletben található.

2.3. Kísérleti eredmények és értékelésük

A következőkben külön-külön alfejezetekben ismertetem a két különböző nem hagyományos alapanyaggal végzett kísérletsorozatok főbb eredményeit, és megadom azok értékelését.

2.3.1. Nagy erukasav-tartalmú repceolaj speciális hidrokrakkolásának eredményei

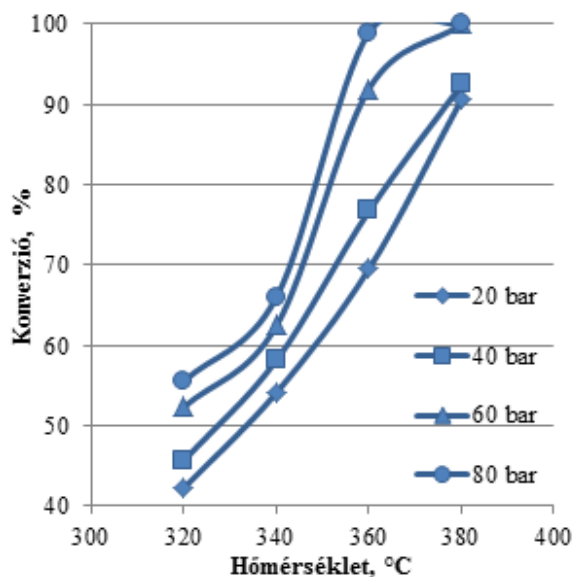
Ebben a fejezetben a kísérleteim alapanyaga olyan természetes trigliceridek elegye volt, melyet célirányosan nemesített növény terméséből állítottak elő. Az olajnövény a nagy erukasav-tartalmú repce (*Brassica napus*) volt. Az ebből nyert olaj nagy mennyiségben (~60%) olyan triglicerideket tartalmaz, amelyek zsírsav láncai –legalább/részbe– 22 szénatomot tartalmazó erukasav. Ezzel szemben a hagyományos növényolajok főként 18 szénatomot tartalmazó (sztearinsav, olajsav, linolsav stb.) trigliceridekből állnak. A nagy erukasav-tartalmú repceolaj speciális hidrokrakkolását $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ és $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátoron vizsgáltam annak érdekében, hogy megtaláljam azt a kedvező katalitikus rendszert, amely esetében a legnagyobb konverzió és biogázolaj szelektivitás érhető el.

2.3.1.1. Nagy erukasav-tartalmú repceolaj oxigéneltávolításának vizsgálata hagyományos nem szulfid állapotú $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátoron

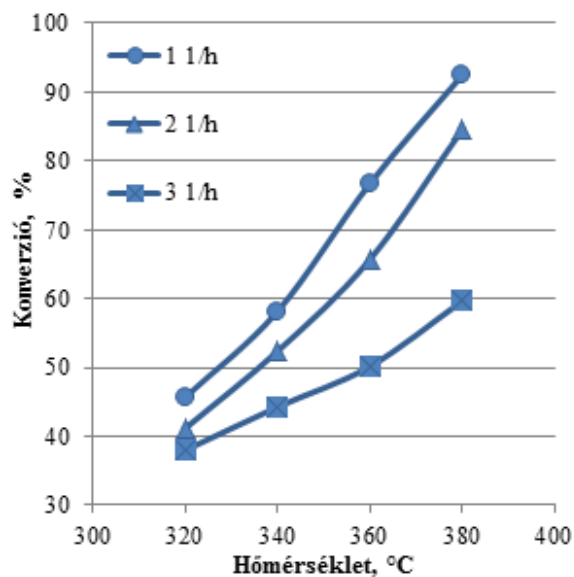
A nagy erukasav-tartalmú repceolaj hidrogénezését hagyományos, nem szulfid állapotú $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátoron vizsgáltam. A kísérletsorozatban tanulmányoztam a műveleti paraméterek (hőmérséklet: 300 – 380°C, nyomás: 20 – 80 bar valamint a folyadékterhelés 1,0 – 3,0·h⁻¹) hatását a kapott céltermék (gázolaj forráspont tartományú) frakció hozamára, összetételére és az oxigéneltávolító reakciók útjára. A katalizátort előzetesen hidrogén áramban aktiváltam.

A kísérleti eredmények alapján megállapítottam, hogy a műveleti paraméterek szigorításával (hőmérsékletnövelés, folyadékterhelés csökkentés) egyértelműen növekedett a triglicerid konverzió (16. ábra és 17. ábra). A céltermékfrakciók összetételének változása alapján arra következtettem, hogy a kapott biogázolaj frakciók minimum 5%, maximum 10% JET frakciót (C₁₀ – C₁₆ paraffinok) tartalmaztak (18. ábra és 19. ábra). A bio-JET frakció alkalmas lehet sugárhajtómű üzemanyagok bio-keverőkomponensének is, de ennek alátámasztására további vizsgálatok szükségesek. Az oxigéneltávolító reakciókban

benzinfракció (C_{10-}) csak kis mennyiségben, kb. 0,1 %-ban keletkezett. Ez a katalizátor kis krakkoló aktivitására utal.

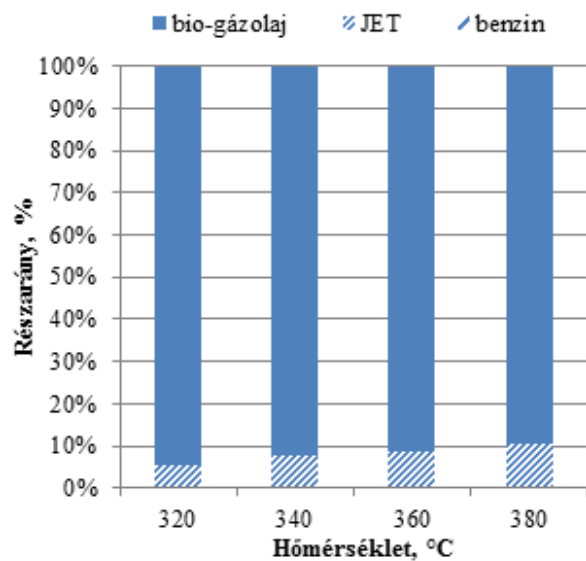


16. ábra A konverzió alakulása a műveleti paraméterek függvényében (LHSV: $1,0 \text{ h}^{-1}$)

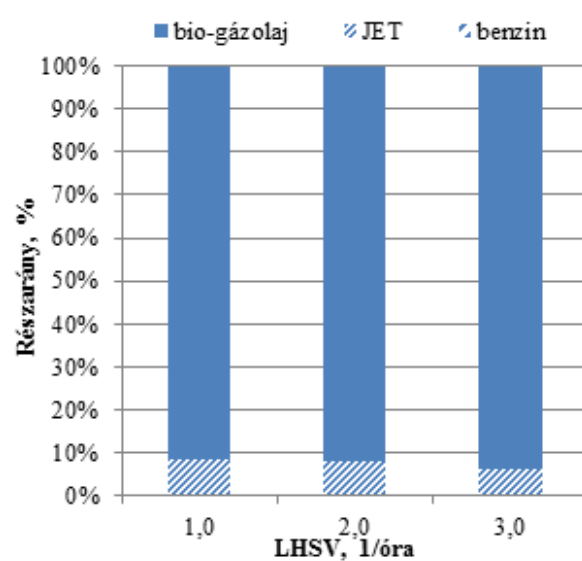


17. ábra A konverzió alakulása a műveleti paraméterek függvényében (P: 40 bar)

A vizsgált hőmérséklet tartományon belül 320°C és 340°C között a konverzió 70 % alatt volt. 360°C és 380°C hőmérsékleten, 80 bar, illetve 60 bar nyomáson a konverzió már megközelítette a 100 %-ot $1,0 \text{ h}^{-1}$ folyadékterhelésnél. A folyadékterhelés növelésekor $3,0 \text{ h}^{-1}$ -ig a konverzió 50-60 %-ig csökkent 360°C és 380°C közötti hőmérséklet tartományban.



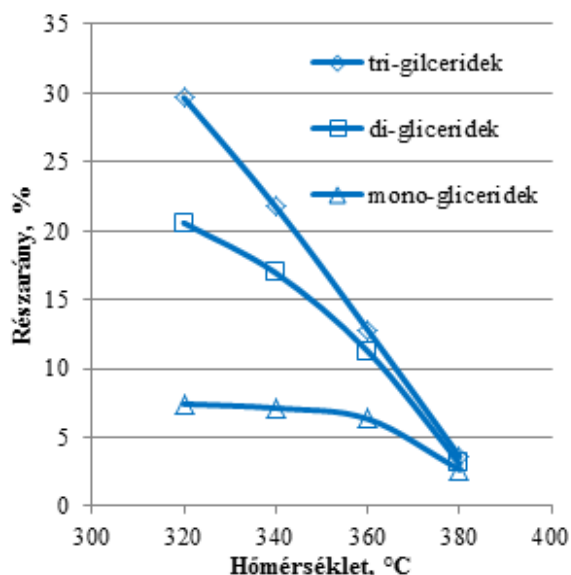
18. ábra A cseppfolyós szénhidrogén termékfrakciók összetételének alakulása a műveleti paraméterek függvényében (p:40 bar, LHSV: $1,0 \text{ h}^{-1}$)



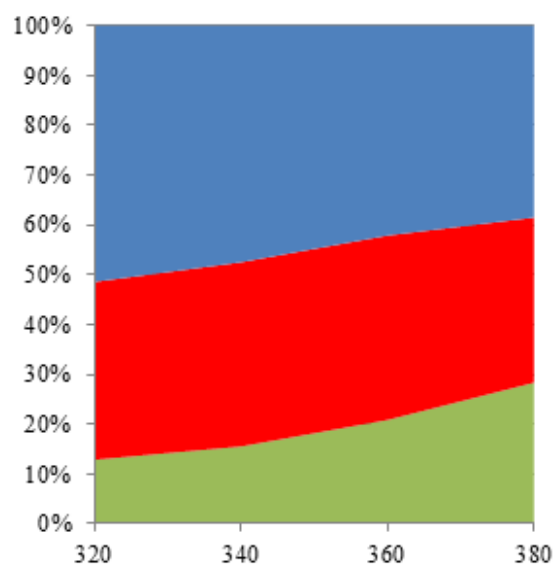
19. ábra A cseppfolyós szénhidrogén termékfrakciók összetételének alakulása a műveleti paraméterek függvényében (T: 360°C , p:40 bar)

Megállapítottam, hogy a műveleti paraméterek szigorításának (pl: hőmérsékletnövelés) hatására a maradék (át nem alakult trigliceridek, digliceridek, monogliceridek, karbonsavak és észterek stb.) mennyisége csökkent 3,5%-ig (20. ábra). A hőmérséklet növelésével a trigliceridek részaránya erőteljesen, a diglicerideké kezdetben csökkent, a monogliceridek részaránya relatív növekedett (21. ábra). Ez azt mutatja, hogy magasabb hőmérsékleten (380°C) a monogliceridek hidrogénezése kisebb mértékben megy végbe, mint alacsonyabb hőmérsékleten (320°C).

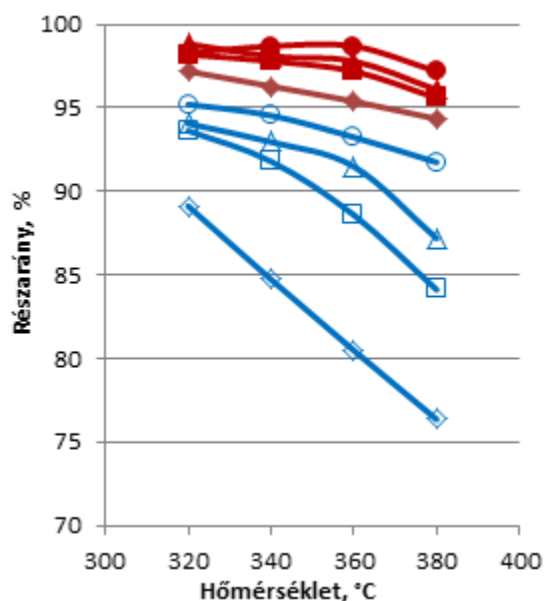
A hőmérséklet növekedésével az oxigén eltávolítás kisebb mértékben játszódott le HDO reakció úton (22. ábra). Megállapítottam, hogy a nagyobb szénatomszámú oldalláncból keletkezett köztitermékek esetén az oxigén eltávolítás nagyobb mértékben játszódik le HDO reakció úton, mint C_{18} oldalláncot tartalmazó trigliceridek esetén. Ennek oka lehet, hogy nem szulfid állapotú $CoMo/Al_2O_3$ katalizátor esetén nem alakulnak ki olyan mértékben elektrofil helyek, mint szulfidált állapotú katalizátor esetén. Így a felülethez kapcsolódó karbonsavak és alkoholok esetén az oxigénatomtól számított α és β helyzetű szénatom között nem lép fel olyan erős kötésyengülés, ezért kisebb az esélye a dekarboxilező vagy dekarbonilező reakciók lejátszódásának. A folyadékterhelés növekedésével a HDO reakciók részaránya csökkent ezt szemlélteti a 23. ábra.



20. ábra Az át nem alakult trigliceridek mennyiségének változása a műveleti paraméterek függvényében (P:20 bar, LHSV:1,0h⁻¹)



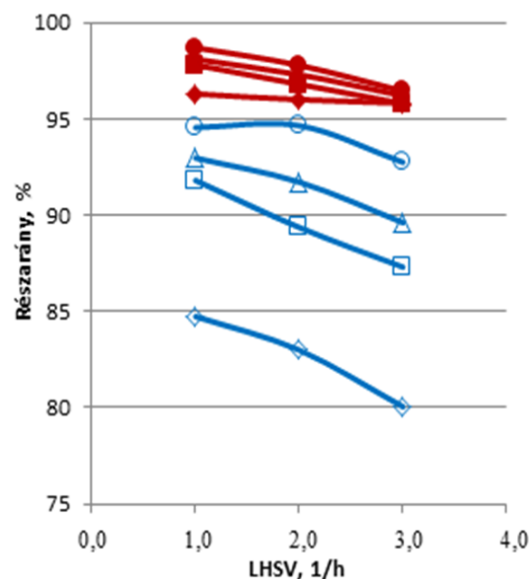
21. ábra A maradék frakció összetételének változása a műveleti paraméterek függvényében (P:20 bar, LHSV:1,0h⁻¹)
■ trigliceridek, ■ digliceridek, ■ monogliceridek



22. ábra A HDO reakciók részarányának alakulása a műveleti paraméterek függvényében (LHSV:1,0 h⁻¹)

Piros jelölések minden esetben a C₂₂/C₂₁ szénatomszámú termékek arányából számított HDO %-ot jelölik, a kék jelölések pedig a C₁₈/C₁₇ szénatomszámú termékek arányából számított HDO %-ot

◆ 20 bar ▲ 40 bar ■ 60 bar ● 80 bar



23. ábra A HDO reakciók részarányának alakulása a műveleti paraméterek függvényében (LHSV:1,0 h⁻¹)

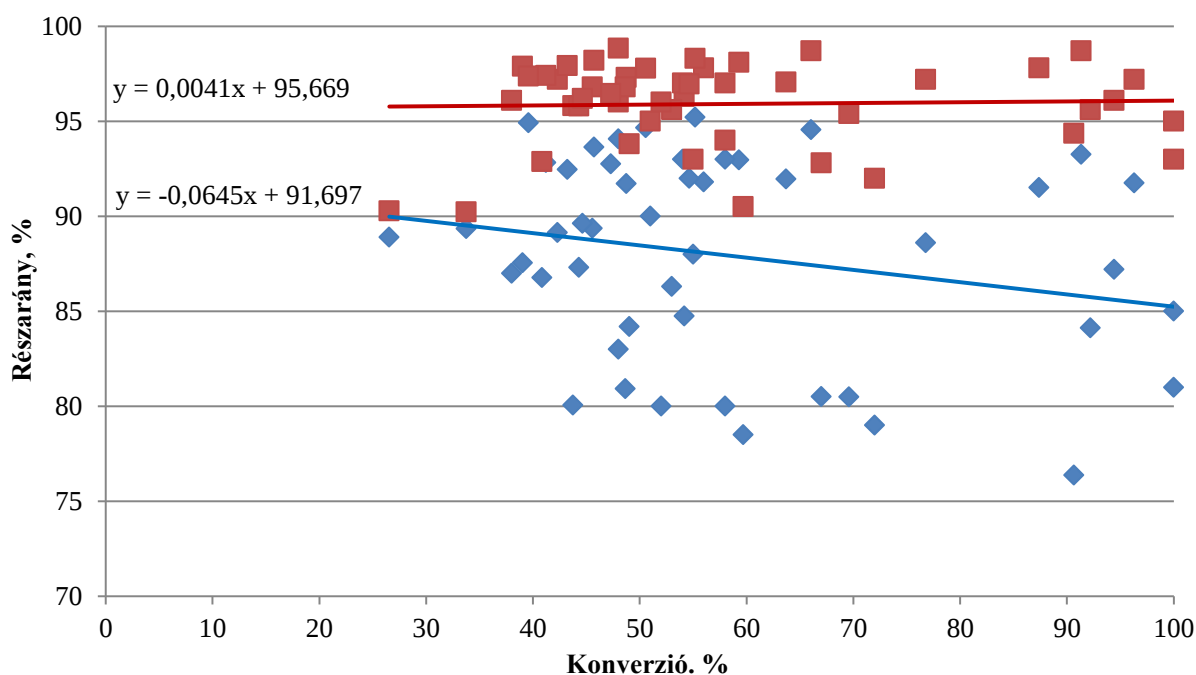
Piros jelölések minden esetben a C₂₂/C₂₁ szénatomszámú termékek arányából számított HDO %-ot jelölik, a kék jelölések pedig a C₁₈/C₁₇ szénatomszámú termékek arányából számított HDO %-ot jelölik

◆ 1,0 h⁻¹ ■ 2,0 h⁻¹ ▲ 3,0 h⁻¹

A HDO reakciók részarányának változását a triglicerid konverzió függvényében vizsgálva megállapítottam, hogy az adott katalitikus rendszerben az oxigéneltávolítás már kis konverzió esetén is elsősorban HDO reakció úton játszódott le. Tehát a trigliceridek hidrogénezésekor a keletkező oxigéntartalmú köztitermékéből az oxigén eltávolítása már kis konverzió esetén is a katalitikus rendszer által meghatározott úton játszódik le, és nem függ a triglicerid konverzió mértékétől. A C₁₈ és C₂₂ oldalláncú trigliceridek hidrogénezése esetén a HDO reakció utak aránya nagyon kismértékben, de eltér egymástól. C₂₂ oldalláncú trigliceridek esetén a konverzió függvényében csak egészen kismértékben változik a HDO reakciók részaránya, C₁₈ oldalláncú trigliceridek esetén pedig kis mértékben csökkent a konverzió növekedésével (24. ábra).

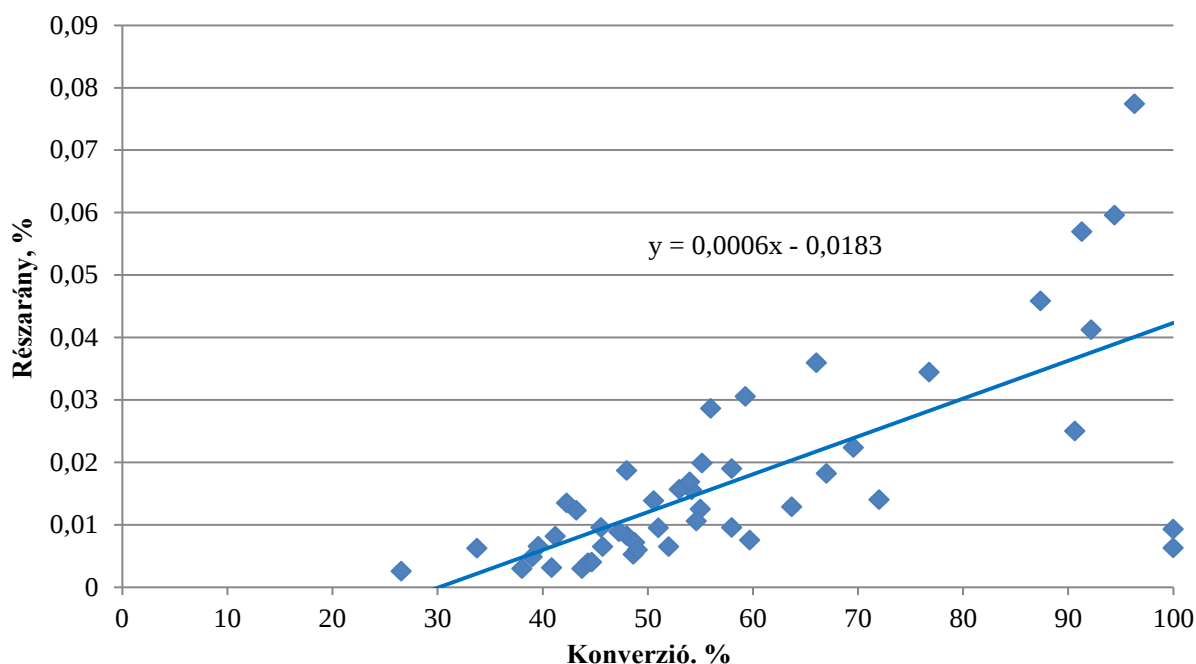
A C₂₂/C₂₁ szénatomszámú termékek arányából számított HDO % a konverzió függvényében csak kismértékben változik a pontokra illesztett egyenes meredeksége 0,0041. Az értékek átlaga 95,71 %, az átlagtól való átlagos eltérés 1,71 %, a szórás pedig 2,23%. Ezzel szemben a C₁₈/C₁₇ szénatomszámú termékek arányaiból számított HDO % a konverzió függvényében jobban változik, a pontokra illesztett egyenes meredeksége -0,0645. Az értékek átlaga 87,84 %, az átlagtól való átlagos eltérés 4,44 %, a szórás pedig 5,28%.

Alkalmazva F-próbát a két adatsorra, az eredmények alapján megállapítottam, hogy a két adatsor szórásnégyzete eltér egy mástól. ($|5,613| > 1,624$ tehát $|F_{\text{számított}}| > F_{\alpha}$. A T-próba alapján megállapítottam, hogy a két adatsor várható értéke eltér egymástól. $|-15,06| > 1,998$,tehát $|T_{\text{számított}}| > T_{\alpha}$. Ez azt bizonyítja, hogy C₂₂ szénatomszámú oldalláncot tartalmazó trigliceridek esetén az oxigéneltávolítás reakcióinak aránya más arányban játszódnak le, mint C₁₇ szénatomszámú oldalláncot tartalmazó trigliceridek esetén.



24. ábra A HDO reakciók részarányának alakulása a konverzió függvényében
Piros jelölések minden esetben a C₂₂/C₂₁ szénatomszámú termékek arányból számított HDO %-ot jelölik,
a kék jelölések pedig a C₁₈/C₁₇ szénatomszámú termékek arányból számított HDO %-ot

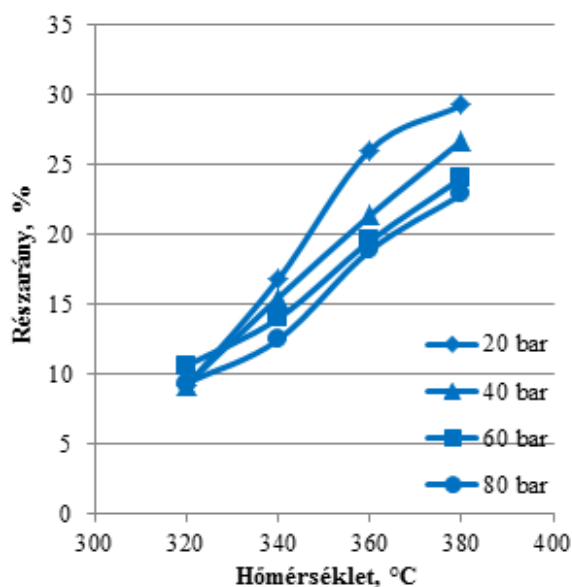
Vizsgáltam a katalizátor krakkoló aktivitásának alakulását is a konverzió függvényében. Erre a célra a kis szénatomszámú (C₁₀-) paraffinok részarányát vizsgáltam. Megállapítottam, hogy a konverzió növekedésével a katalizátor krakkoló aktivitása is nőtt. A vizsgált katalitikus rendszer krakkoló aktivitása kicsi volt (a kapott eredmények szórása 0,0163) (25. ábra).



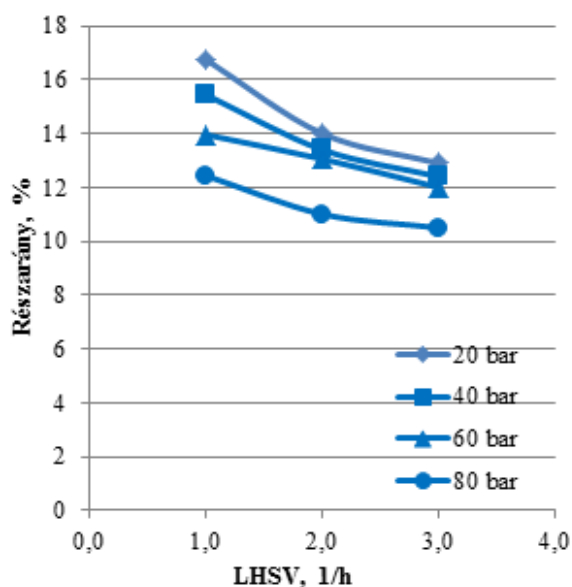
25.ábra A katalizátor krakkoló aktivitásának alakulása a konverzió függvényében

Megállapítottam, hogy a hőmérséklet növekedésével jelentősen nagyobb lett a termékelegy izoparaffin tartalma; ennek értéke 360°C és 380°C hőmérséklet alkalmazásakor 20 és 30 % közötti volt (26. ábra). Ez kiemelkedően nagy, összehasonlítva más katalitikus rendszerek esetén elért eredményekkel (pl. szulfid állapotú NiMo/Al₂O₃ katalizátor). A nagy izoparaffin tartalom előnyös végfelhasználáskor, kőolajalapú dízelgázolajba való bekeverés előtt kisebb mértékű izomerizáló minőségjavítás, illetve alacsonyabb szintű adalékolás szükséges. Az izoparaffinok mennyiségének változását például 340 °C-on különböző nyomás és folyadékterhelés értékek esetében is vizsgáltam. Ezt a 27. ábra szemlélteti.

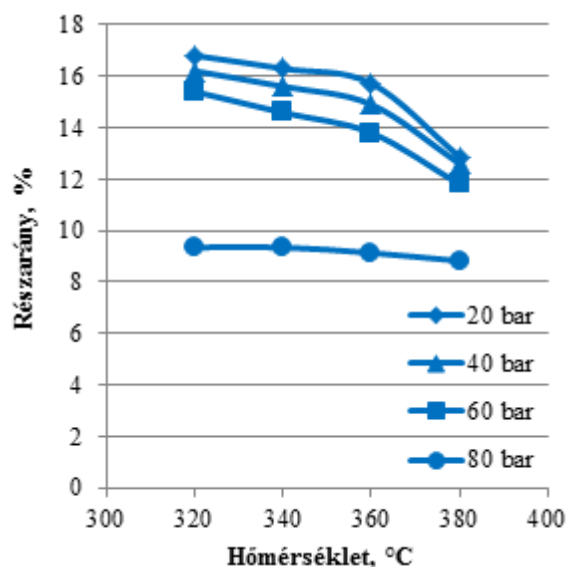
A többszörös elágazást tartalmazó izoparaffinok részaránya jellemzően a 12 és 16% között változott, az összes izoparaffin tartalomra vonatkoztatva (28. ábra és 29. ábra). A többszörös elágazást tartalmazó izoparaffinok kis mennyisége előnyös abból a szempontból, hogy így a cetánszám veszteség kisebb, viszont a CFPP érték kevésbé csökken (kompromisszum szükséges). A mennyiségük a műveleti paraméterek függvényében jelentősen nem változott.



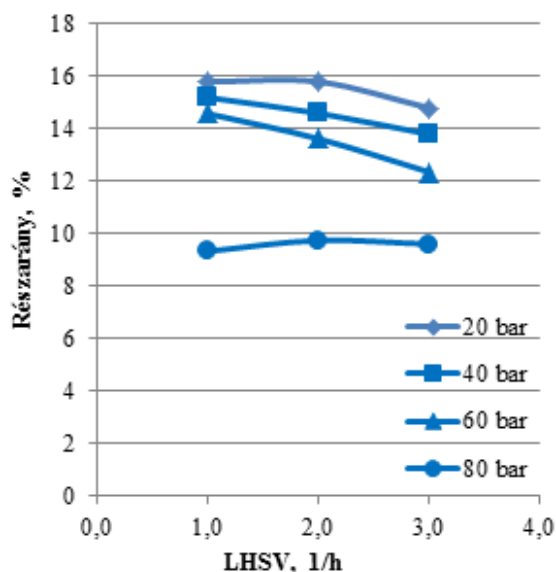
26. ábra A céltermékfrakciók izoparaffin tartalmának változása a műveleti paraméterek függvényében (LHSV: 1,0 h⁻¹)



27. ábra A céltermékfrakciók izoparaffin tartalmának változása a műveleti paraméterek függvényében (T: 340°C)



28. ábra A többszörösen elágazó izoparaffinok részarányának változása a műveleti paraméterek függvényében (LHSV: 1,0 h⁻¹)

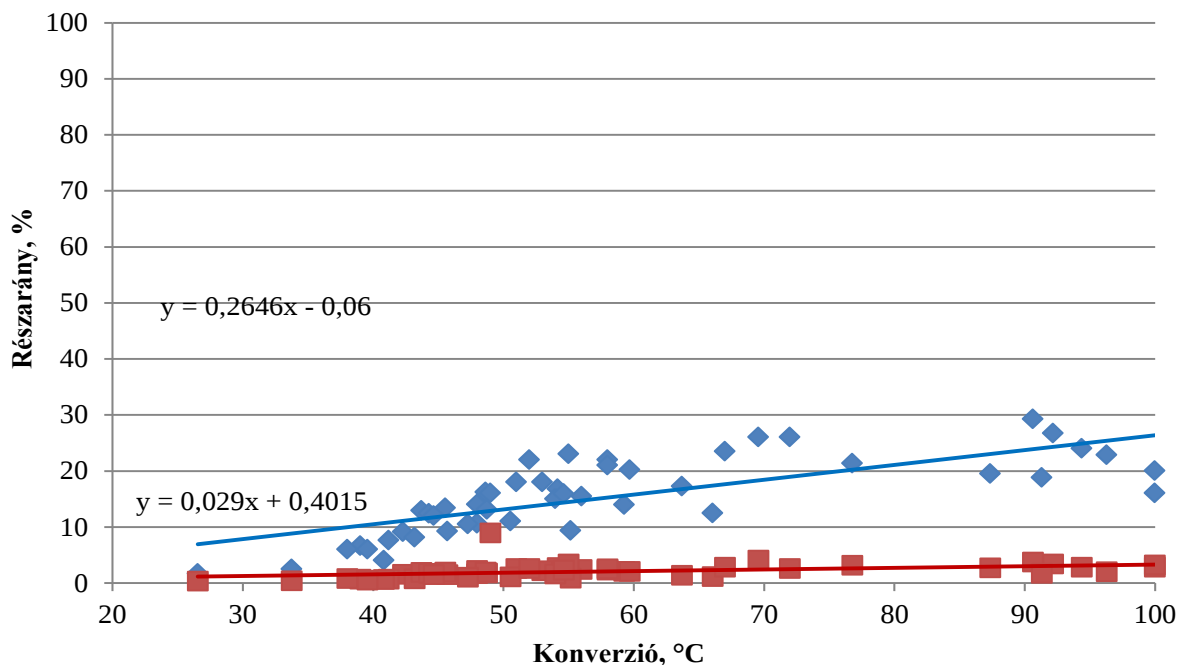


29. ábra A többszörösen elágazó izoparaffinok részarányának változása a műveleti paraméterek függvényében (T: 340 °C)

Az izoparaffinok koncentrációjának a változását a konverzió függvényében vizsgálva megállapítottam, hogy az izoparaffin koncentráció a konverzió növekedésével monoton nőtt, a többszörös elágazású izoparaffinok koncentrációja pedig a konverzió függvényében csak egészen kismértékben változott (30. ábra).

Az összes izoparaffin koncentráció esetén az eredményekre illesztett egyenes meredeksége 0,2646, az értékek szórása 6,727 volt. A többszörösen elágazó izoparaffinok esetén az

eredményekre illesztett egyenes meredeksége 0,029, az értékek szórása 1,367, az átlagérték 2,093; az átlagtól való átlagos eltérés pedig 0,896 volt. Tehát a konverzió növekedésével az egyszeresen elágazó izoparaffinok keletkezése játszódik le nagyobb mértékben.



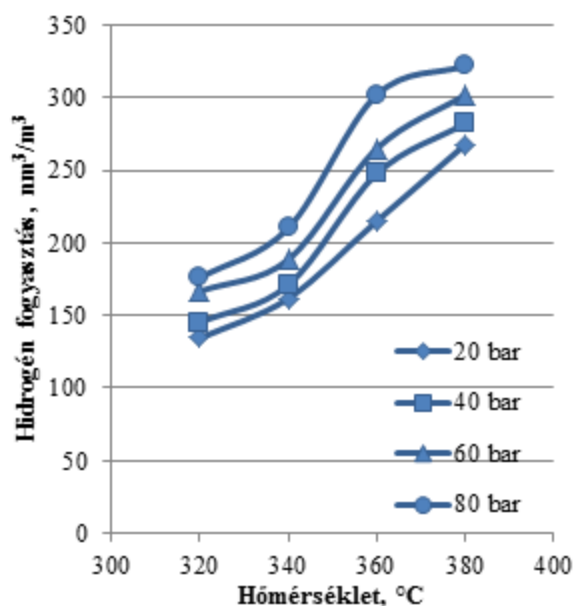
30. ábra Az izoparaffin koncentrációja a céltermékelegyen és a többszörösen elágazó izoparaffinok részaránya az izoparaffin frakcióban a konverzió függvényében.
(♦ - izoparaffinok, ■ - többszörösen elágazó izoparaffinok)

A részletezett eredményeket összefoglalva megállapítottam, hogy megfelelően nagy konverzió csak 360°C és 60 bar 1,0 h⁻¹ paraméter kombinációban (vagy ennél szigorúbb feltételek mellett) érhető el. Ekkor a HDO reakciók részaránya a meghaladta a 90 %-ot. Ennek következtében termékhozam csökkenés a dekarbonilező és dekarboxilező reakciók miatt csak kismértékben lépett fel.

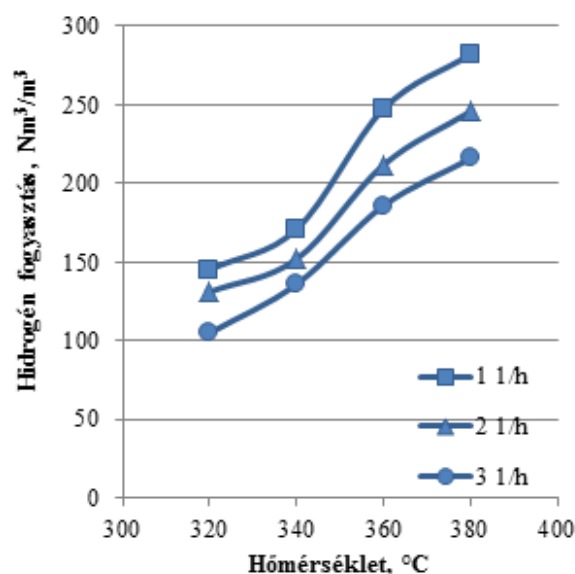
A katalizátoron nyert termékben -főleg a molibdén nagy izomerizáló aktivitása miatt- nagy (kb. 20 % izoparaffon koncentráció) volt az izoparaffin koncentráció. Ennek ellenére a termék CFPP értéke magas (25 °C) volt. Ennek oka főként a termékelegy nagy normál C₂₁-C₂₂ tartalma volt.

A katalitikus rendszer hidrogén fogyasztása a hőmérséklet növekedésével egyértelműen nagyobb lett (31. ábra és 32. ábra). Ennek magyarázata, hogy a hőmérséklet növekedésével párhuzamosan növekedett a triglicerid konverzió, a HDO és HDC /DCX rendszer hidrogén fogyasztása is. A hidrogénfogyasztás meghaladta az elméletileg várt (310 Nm³/m³ abban az esetben, ha az oxigéneltávolítás csak HDO reakcióval játszódik le) értéket. Ez azzal magyarázható, hogy a katalitikus rendszerben hidrogénfogyást nem csak a trigliceridek

oxigéneltávolító reakciói (speciális hidrokrakkolás) okoztak, hanem egyéb más reakciók is, mint például: a gázfázisban lejátszódó „water gas shift” reakciók, magasabb hőmérsékleten a szénhidrogén láncok krakkoló reakciói is. (Az ennek során keletkező olefinek telítése is hidrogént fogyaszt.) A H_2 felhasználás a hagyományos repceolaj átalakításhoz képest kisebb volt nagyobb céltermék hozam esetén.



31. ábra Az oxigéneltávolítás során mért hidrogénfogyasztás a műveleti paraméterek függvényében (LHSV: 1,0 h⁻¹)

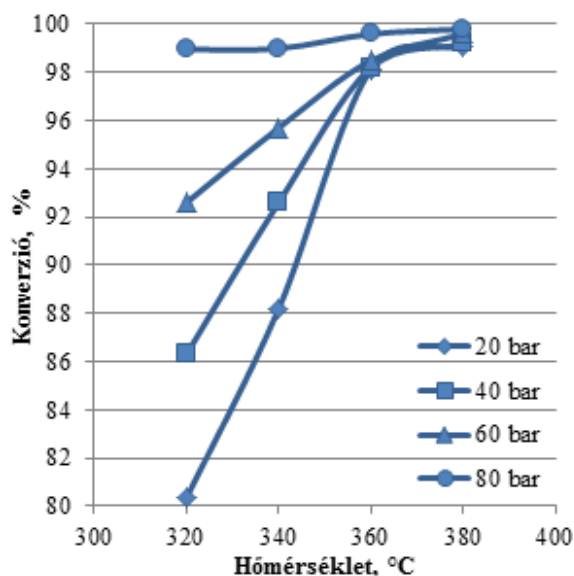


32. ábra Az oxigéneltávolítás során mért hidrogénfogyasztás a műveleti paraméterek függvényében (P: 40 bar)

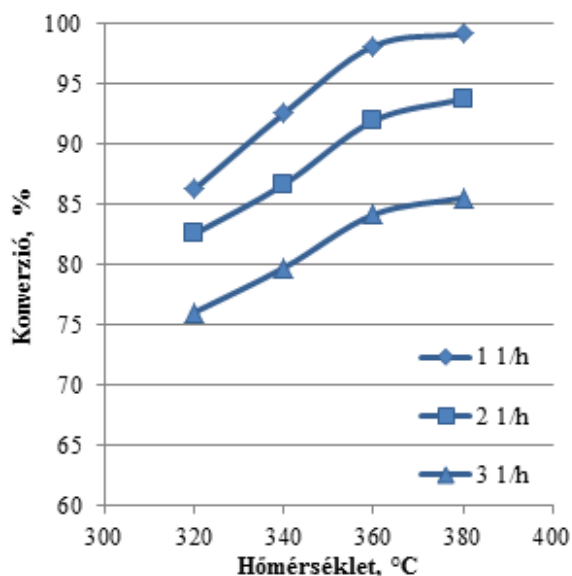
2.3.1.1.1. Nagy erukasav-tartalmú repceolaj oxigéneltávolításának vizsgálata szulfid állapotú NiMo/Al₂O₃ katalizátoron

A kísérletsorozatban nagy erukasav-tartalmú repceolaj hidrogénezését tanulmányoztam, szulfid állapotú NiMo/Al₂O₃ katalizátoron. Ennek során vizsgáltam a műveleti paraméterek, (hőmérséklet: 300 – 380°C, nyomás: 20 – 80 bar és folyadékterhelés: 1,0 – 3,0 h⁻¹) hatását a céltermékek (n-BGO) hozamára, az oxigéneltávolító reakciók útjára és a kapott céltermék frakciók főbb alkalmazás technikai jellemzőire.

A nyert eredmények alapján megállapítottam, hogy a triglicerid konverzió a műveleti paraméterek függvényében, a hőmérséklet növelésével, a nyomás valamint a folyadékterhelés csökkentésével, de különösen e három együttes hatására növekedett. 360°C felett meghaladta a 98%-os értéket már 20 bar nyomás értéktől LHSV:1,0 h⁻¹ mellett (33. ábra). A folyadékterhelés növelésével a konverzió mértéke arányosan csökkent (34. ábra).

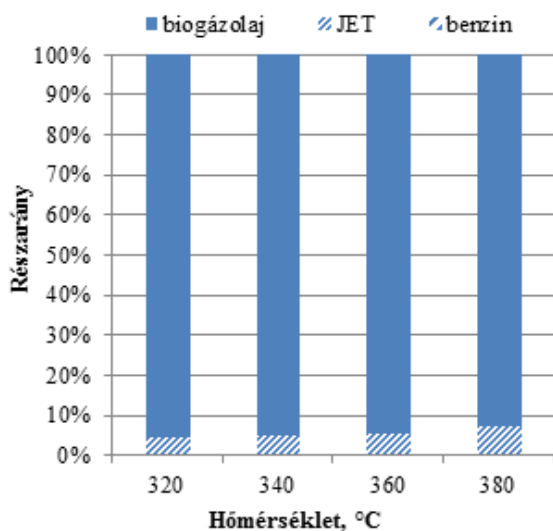


33. ábra A konverzió alakulása a műveleti paraméterek függvényében (LHSV: 1,0h⁻¹)

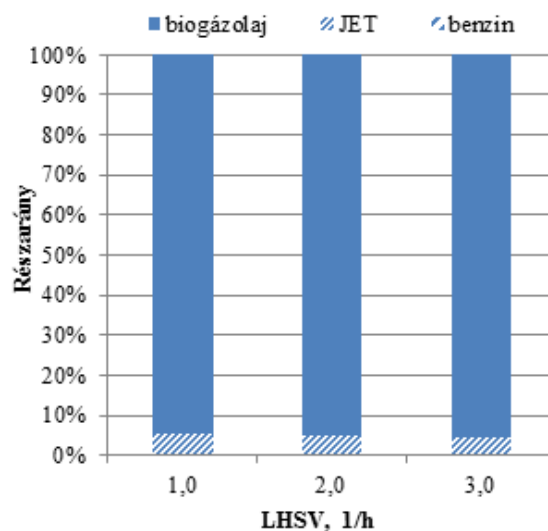


34 ábra A konverzió alakulása a műveleti paraméterek függvényében (P: 40 bar)

A cseppfolyós szénhidrogén termékelegyekben 1 %-nál kevesebb benzinfrafrakció és 2-7% JET frakció is volt. Ezek alapján megállapítottam, hogy szulfidált NiMo/Al₂O₃ katalizátor krakkoló aktivitása kisebb, mint az előzőekben részletesen vizsgált CoMo/Al₂O₃ katalizátor krakkoló aktivitása. Ezt a megfigyelést támasztja alá a CoMo/Al₂O₃ katalizátornak a nagyobb savassága is. A műveleti paraméterek szigorításával a JET frakció mennyisége arányosan növekedett (35. ábra és 36. ábra).



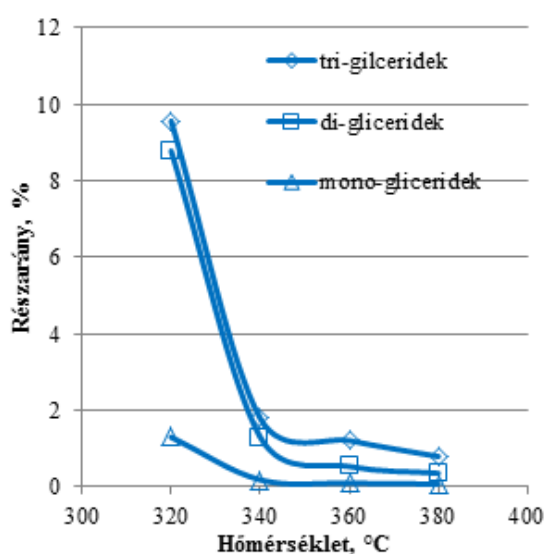
35. ábra A cseppfolyós szénhidrogén termékfrakciók összetételének alakulása a műveleti paraméterek függvényében (P:40 bar, LHSV: 1,0 h⁻¹)



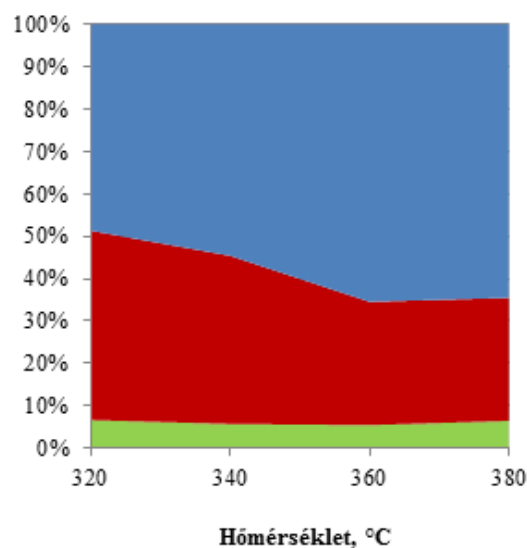
36. ábra A cseppfolyós szénhidrogén termékfrakciók összetételének alakulása a műveleti paraméterek függvényében (T: 360°C, P:40 bar)

A maradékok hozama (át nem alakult trigliceridek, digliceridek, monogliceridek karbonsavak és észterek) a hőmérséklet növekedésével szignifikánsan csökkent. Már enyhe műveleti paraméterek esetén (320°C, 20 bar) sem haladta meg a maradék mennyisége a 20 %-ot, 360°C hőmérséklettől pedig a konverzió közel teljes volt (37.ábra).

A kísérleti eredmények alapján megállapítottam, hogy a műveleti paraméterek szigorításával a maradék mennyisége szignifikánsan csökkent (37. ábra). A hőmérséklet növelés hatására 360°C-ig maradék átalakulásakor (kettőskötések telítése, oxigéneltávolítás) főleg a digliceridek átalakulása ment végbe mono-gliceridekké (37.- 38. ábra).



37. ábra Az át nem alakult gliceridek mennyiségének változása a műveleti paraméterek függvényében (P:20 bar, LHSV:1,0 h⁻¹)



38. ábra A maradék frakció összetételének változása a műveleti paraméterek függvényében (P:20 bar, LHSV:1,0 h⁻¹)
■ trigliceridek, ■ digliceridek, ■ mono-gliceridek

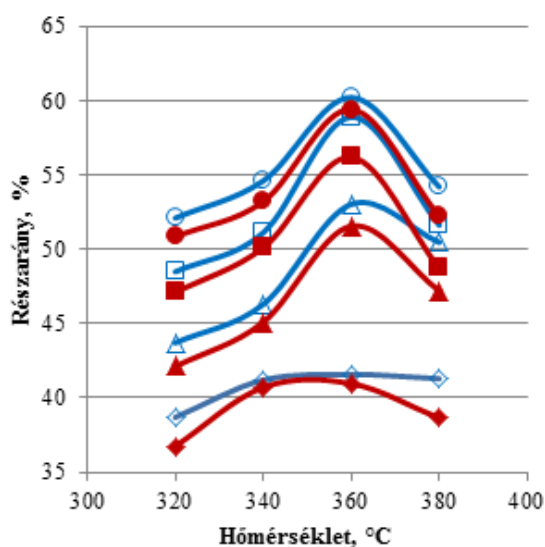
A célfrakció n-BGO koncentrációja minden esetben meghaladta a 96 %-ot. (35.-36.ábra) A hőmérséklet növelésével az oxigén eltávolítás HDO reakció út irányába tolódott el a már korábban részletezett okok miatt; maximális értéke 360°C-on volt (39. ábra). Ennél magasabb hőmérsékleten (pl.: 380°C) a krakkoló reakciók már egyre nagyobb mértékben játszódtak le. Ez két okra vezethető vissza; egyrészt a hőmérséklet növekedésével a katalizátor krakkoló aktivitása növekedett, másrészt pedig a nagy szénatomszámú paraffinok (C_{21} , C_{22}) nagyobb reakció képessége miatt ez a hatás kihangsúlyozottabb volt.

A különböző oxigéneltávolító reakciók (HDO, HDC, DCX) részarányát vizsgálva megállapítottam, hogy nagyobb szénatomszámú oldalláncot (erukasav, C_{22}) tartalmazó trigliceridekből keletkezett köztitermékek esetén az oxigén eltávolítása kisebb mértékben játszódtott le HDO reakcióval, mint hagyományos trigliceridek esetén, amelyek főleg 18 szénatomszámú triglicerideket tartalmaztak.

A HDO reakciók részaránya a nyomás növelésével szignifikánsan nagyobb lett. Ennek oka, hogy a megnövekedett hidrogén parciális nyomása a nagyobb hidrogén igényű HDO reakciók lejátszódásának kedvezett. A nyomás növekedés hatására nagyobb lett a folyadék fázisban az oldott hidrogén mennyisége is, így az oxigéneltávolító reakciókban a katalizátor felületén felhasznált hidrogén mennyiség is, a folyadék fázis és felületi réteg közötti nagyobb koncentráció gradiens [$-\text{grad}c(H_2)=dcH_2/dx$] miatti intenzívebb diffúzió miatt gyorsabban pótlásra került. Így az egyik sebesség meghatározó folyamat gyorsításával a hidrogénező reakciók nagyobb sebességgel tudtak lejátszódni (39. ábra).

A folyadékterhelés csökkentésével kisebb nyomáson az oxigéneltávolítás HDO reakciók fele tolódott el, majd nagyobb nyomáson ez a tendencia megfordult. Ennek magyarázata, hogy kisebb nyomáson a tartózkodási idő növekedésével az oxigéntartalmú molekulák nagyobb valószínűséggel találkoztak katalitikusan aktív hellyel, és játszódtott le az oxigéneltávolítási reakció. Nagyobb nyomáson ezzel szemben a HDO reakciók részaránya a folyadékterhelés növekedésével nagyobb lett. Ennek magyarázata, hogy nagyobb nyomáson a hidrogén parciális nyomásának növekedésével már elegendő hidrogén állt rendelkezésre, hogy nagyobb folyadékterhelésen is biztosítsa a HDO reakciók hidrogén szükségletét (40. ábra).

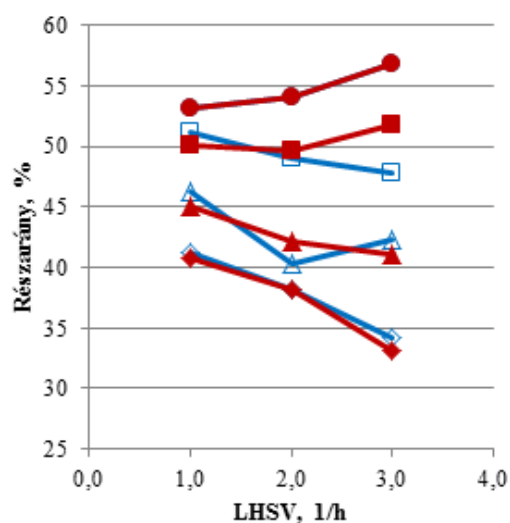
A HDO reakciók részarányának a konverzió függvényében való változásából megállapítottam, hogy megközelítőleg 45-50 %-ban HDO reakcióval játszódtott le az oxigén eltávolítás a vizsgált műveleti paraméterek tartományában. Ebből arra következtettem, hogy az alkalmazott katalizátor oxigéneltávolító aktivitása közel állandó volt a vizsgált műveleti paraméter kombinációk esetén (41. ábra).



39. ábra A HDO reakciók részarányának alakulása a műveleti paraméterek függvényében (LHSV: 1,0 h⁻¹)

Piros jelölések minden esetben a C₂₂/C₂₁ tömeg arányból számított HDO %-ot jelölik, a kék jelölések pedig a C₁₈/C₁₇ arányból számított HDO %-ot

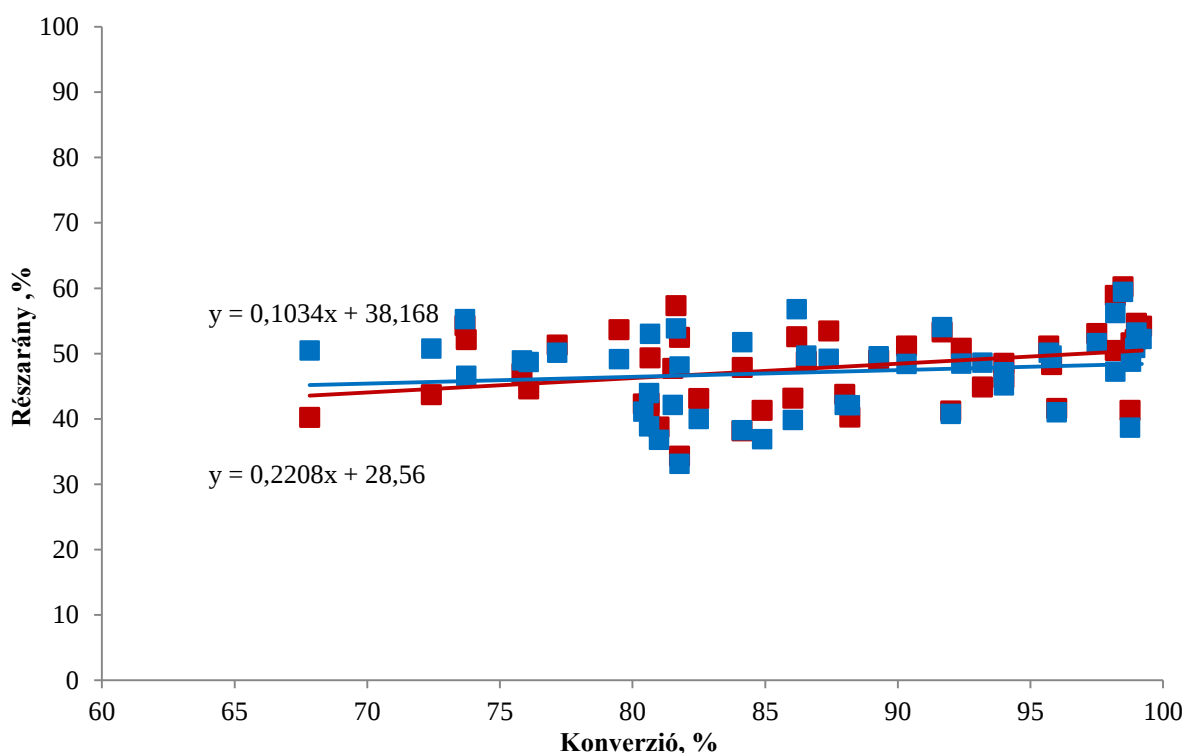
◆ 20 bar, ▲ 40 bar, ■ 60 bar, ● 80 bar



40. ábra A HDO reakciók részarányának alakulása a műveleti paraméterek függvényében (T: 340°C)

Piros jelölések minden esetben a C₂₂/C₂₁ tömeg arányból számított HDO %-ot jelölik, a kék jelölések pedig a C₁₈/C₁₇ arányból számított HDO %-ot jelölik

◆ 20 bar, ▲ 40 bar, ■ 60 bar, ● 80 bar



41. ábra A HDO reakciók részarányának alakulása a konverzió függvényében (Piros jelölések minden esetben a C₂₂/C₂₁ arányból számított HDO %-ot jelölik, a kék jelölések pedig a C₁₈/C₁₇ arányból számított HDO %-ot)

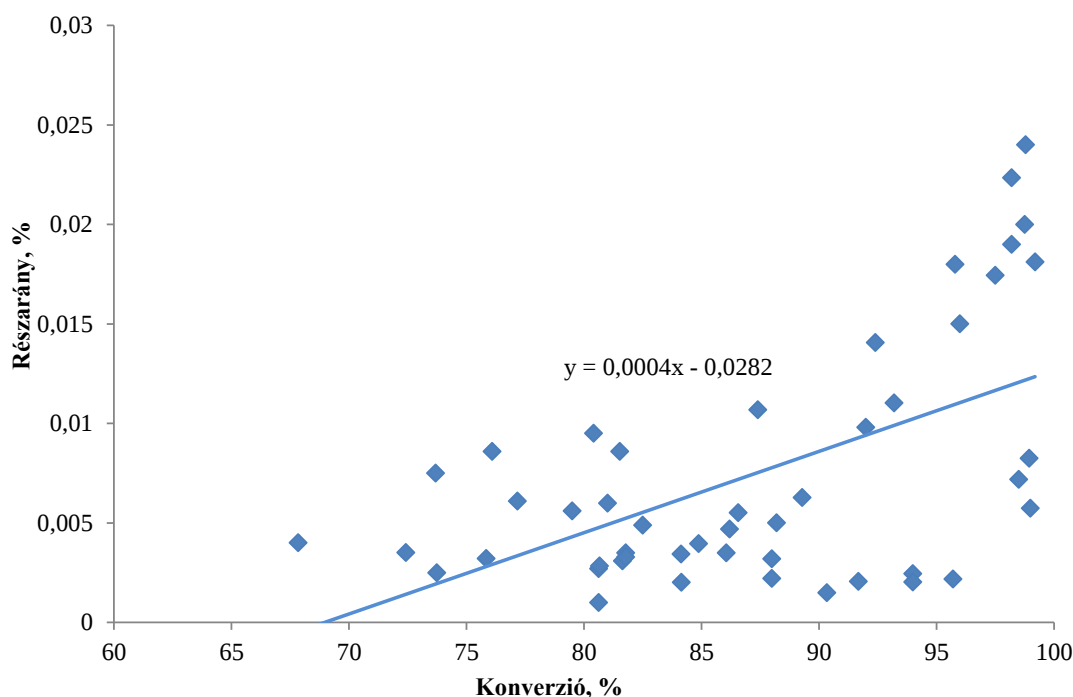
Mind a C_{22}/C_{21} , mind pedig a C_{18}/C_{17} szénatomszámú termékek arányaiból számított HDO % a konverzió függvényében csak kismértékben változott, növekedett. A pontokra illesztett egyenes meredeksége C_{22}/C_{21} esetében 0,2208, a C_{18}/C_{17} esetében pedig 0,1034 volt. C_{22}/C_{21} esetében az átlag 47,18 %, az átlagtól való átlagos eltérés 4,91 %, a szórás pedig 6,00 volt. A C_{18}/C_{17} esetében az átlag 47,81 %, az átlagtól való átlagos eltérés 4,99 %, a szórás pedig 5,91 volt.

Alkalmazva F-próbát a két adatsorra az eredmények alapján megállapítottam, hogy a két adatsor szórásnégyzete 5%-os szignifikancia szint esetén megegyezik ($1,074 < 1,624$ tehát $|F_{számított}| < F_{\alpha}$).

Alkalmazva a T-próbát megállapítottam, hogy a két adatsor várható értéke 5%-os szignifikancia szint esetén eltér egymástól. $|-4,042| > 1,986$, tehát $|T_{számított}| > T_{\alpha}$.

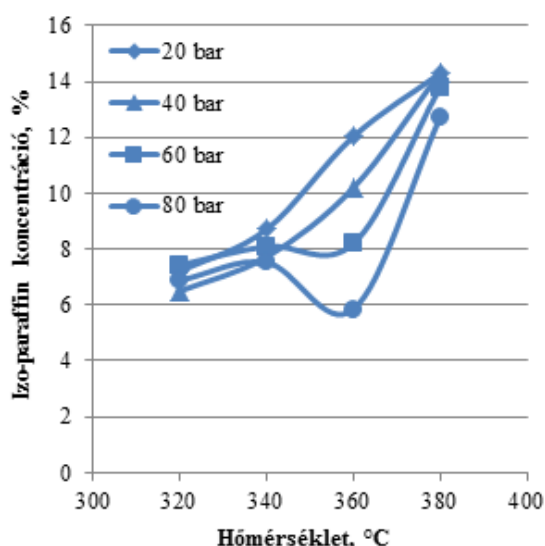
Ez azt bizonyítja, hogy C_{22} és C_{18} oldalláncot tartalmazó trigliceridek esetén a kapott értékek nagyon közel vannak egymáshoz (a két adatsor szórása megegyezik), de azok várható értéke különbözik egymástól. Az eredmények alapján megállapítottam, hogy a vizsgált katalitikus rendszerben a C_{18} és C_{22} oldalláncot tartalmazó trigliceridek oxigén eltávolítás szempontjából nem teljesen azonosan viselkedtek.

A vizsgált katalitikus rendszer krakkoló aktivitásának tanulmányozására a kis szénatomszámú (C_{10-}) frakció mennyiségét vizsgáltam. A krakkoló aktivitás a konverzió növekedésével nagyobb lett. A vizsgált rendszerben a kis szénatomszámú (C_{10-}) reakciótermékek mennyisége nem haladta meg a 0,025%-ot. (42. ábra)

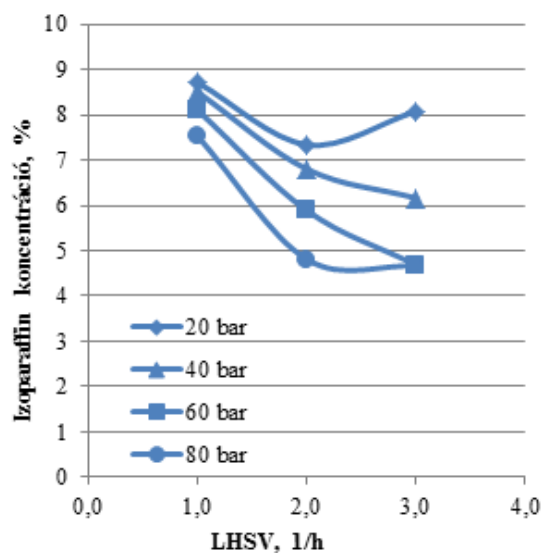


42. ábra A katalizátor krakkoló aktivitásának alakulása a konverzió függvényében

Az céltermékek izoparaffin koncentrációja kisebb nyomáson (20 - 40 bar) szignifikánsan növekedett a hőmérséklet emelkedésével. Nagyobb nyomás értékeken (60 - 80 bar) pedig 360°C-on lokális minimumot mutatott (43. ábra). Ennek magyarázata, hogy az izomerizáló és oxigéneltávolító reakciók egymással konkuráló reakciók ebben a katalitikus rendszerben. 360°C-on a katalizátor HDO aktivitása maximális értékű volt. Ennek megfelelően a felületen adszorbeálódott hidrogén főleg a trigliceridek oxigén eltávolításra fordítódott. A nyomás növelésével csökkent a katalizátor izomerizáló aktivitása (43. ábra), a folyadékterhelés csökkentésével pedig növekedett (44. ábra). Ennek magyarázata, hogy nagyobb össznyomáson kisebb volt a szénhidrogének parciális nyomása, és a nagyobb tartózkodási idő miatt több katalitikusan aktív hellyel találkoztak a molekulák.

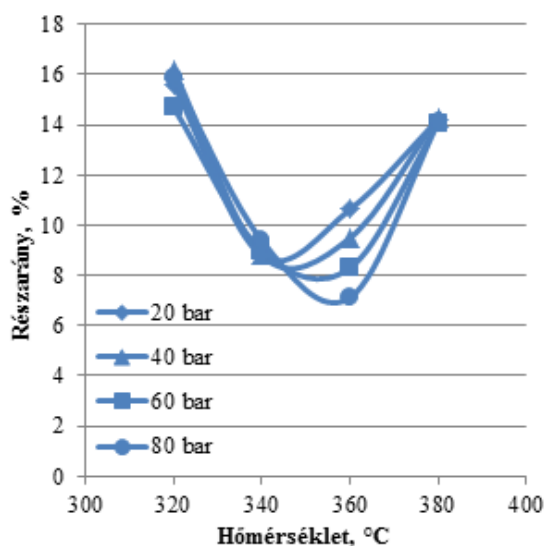


43. ábra A céltermékfrakciók izoparaffin tartalmának változása a műveleti paraméterek függvényében (LHSV: 1,0 h⁻¹)

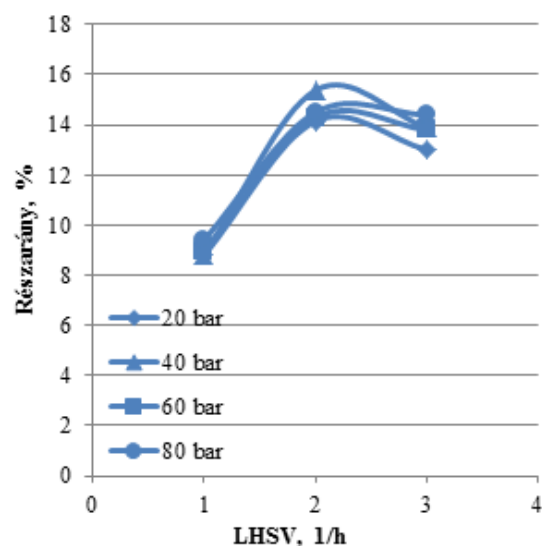


44. ábra A céltermékfrakció izoparaffin tartalmának változása a műveleti paraméterek függvényében (T: 340°C)

Megállapítottam, hogy - az izoparaffinok kialakulásához hasonlóan - a többszörösen elágazó izoparaffinok keletkezése is visszaszorul a HDO reakciók aktivitásának növekedésével. Viszont ez a hatás már 340°C-on jelentkezik (45. ábra). A nyomás növelése jelentősen nem befolyásolta a többszörösen elágazó izoparaffinok keletkezését. A folyadékterhelés csökkentésének hatására kezdetben növekedett, majd csökkent a többszörösen elágazó izoparaffinok részaránya (46. ábra).

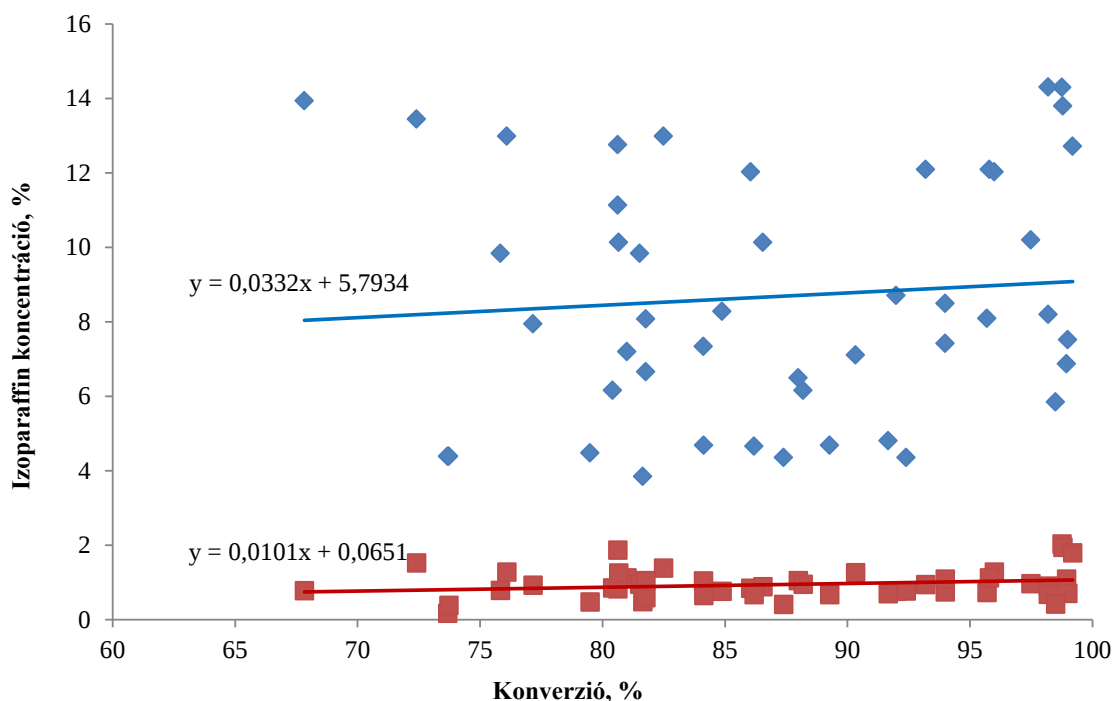


45. ábra A többszörösen elágazó izoparaffinok részarányának változása az $i\text{-C}_x$ frakciókban a műveleti paraméterek függvényében (LHSV: $1,0 \text{ h}^{-1}$)



46. ábra A többszörösen elágazó izoparaffinok részarányának változása az $i\text{-C}_x$ frakciókban a műveleti paraméterek függvényében ($T: 340^\circ\text{C}$)

Az izoparaffinok koncentrációját a konverzió függvényében vizsgálva (a katalizátor izomerizáló aktivitása) viszonylag tág tartományban változott (4-10%) (47. ábra). Ugyanakkor a többszörös elágazású izoparaffinok szelektivitása jelentősen nem változott az izomerizáló aktivitás függvényében (47. ábra).

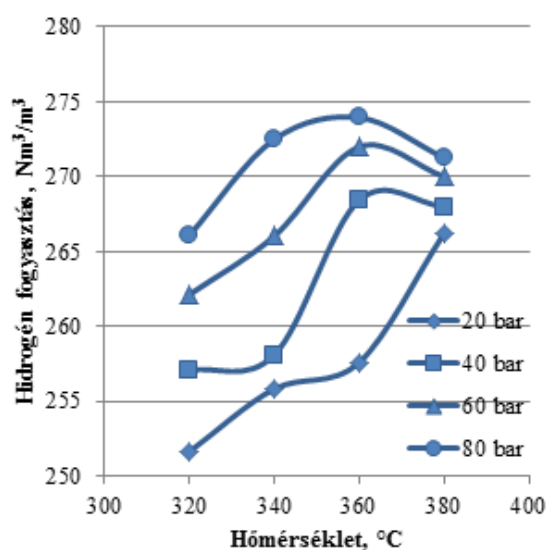


47. ábra Az izoparaffin koncentráció a céltermékelegyekben és a többszörösen elágazó izoparaffinok részaránya az izoparaffin frakcióban a konverzió függvényében.
(♦ - izoparaffinok, ■ - többszörösen elágazó izoparaffinok)

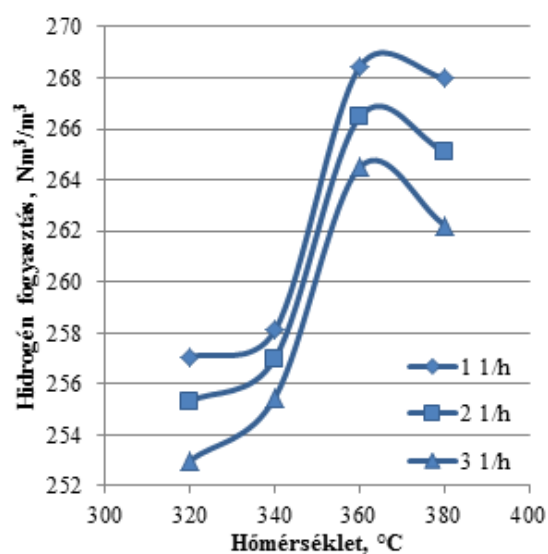
Az összes izoparaffin koncentráció esetén a kapott mérési pontokra illesztett egyenes meredeksége 0,0322, az értékek szórása 3,286 volt. A többszörösen elágazó izoparaffinok esetén az eredményekre illesztett egyenes meredeksége 0,0101, az értékek szórása 0,0405, az átlagérték 0,941, az átlagtól való átlagos eltérés pedig 0,302 volt.

Az előző részletező értékelést összefoglalva megállapítottam, hogy a vizsgált katalitikus rendszerben az alkalmazott katalizátor nagy hidrogénező aktivitása miatt a trigliceridek konverziója már 360°C, 20 bar és 1,0 h⁻¹ paraméter kombináció esetén közel teljes (>99 %) volt; a HDO reakciók részaránya 40 % volt; ennek megfelelően alakult a dekarboxilezés és dekarbonilezés miatti termékvesztés. Az izoparaffin hozam kisebb volt, mint a nem-szulfidált CoMo/Al₂O₃ esetében. Ezt tükrözi a legjobb termék magasabb CFPP értéke (28°C) is.

NiMo/Al₂O₃ katalizátor esetén a katalitikus rendszer hidrogén fogyasztása kisebb volt, mint a CoMo/Al₂O₃ katalizátoron. Ennek magyarázata, hogy itt a trigliceridek oxigéneltávolítása kisebb mértékben játszódtott le HDO reakció úton. A katalitikus rendszer viselkedése hasonló volt, mint az előző esetben. A reakció paraméterek szigorításával, vagyis a konverzió növekedésével a rendszer hidrogén fogyasztása növekedett (48. ábra és 49. ábra).



48. ábra Az oxigéneltávolítás során mért hidrogénfogyasztás a műveleti paraméterek függvényében (LHSV: 1,0 h⁻¹)



49. ábra Az oxigéneltávolítás során mért hidrogénfogyasztás a műveleti paraméterek függvényében (P: 40 bar)

Összehasonlítva az előbb említett két katalitikus rendszert a trigliceridek oxigéneltávolítása nem-szulfid állapotú CoMo/Al₂O₃ katalizátor esetén nagyobb mértékben HDO reakció úton játszódtott le, mint szulfid állapotú NiMo/Al₂O₃ katalizátor esetén. Ezt a megállapítást a kapott adatokon elvégzett statisztikai elemzések is alátámasztják. A C₁₈ szénatomszámú termékek

alapján számított HDO részarány esetén az F-próba alapján a két adatsor szórásnégyzete eltér egymástól, $|0,790| > 0,616$, tehát $|F_{\text{számított}}| > F_{\alpha}$. A T-próbát is elvégezve pedig a várható értékek is eltérnek $|30,474| > 1,986$, tehát $|T_{\text{számított}}| > T_{\alpha}$. A C₂₂ szénatomszámú termékek alapján számított HDO részarány esetén az F-próba alapján a két adatsor szórásnégyzete megegyezik, $|0,192| > 0,616$, tehát $|F_{\text{számított}}| > F_{\alpha}$. A T-próbát is elvégezve pedig a várható értékek eltérnek $|54,127| > 1,986$, tehát $|T_{\text{számított}}| > T_{\alpha}$.

Az izoparaffinok koncentrációja a termékelegyben, mind az összes izoparaffin, mind pedig a többszörös elágazást tartalmazó izoparaffinok koncentrációja nagyobb volt nem-szulfid állapotú CoMo/Al₂O₃ katalizátor esetén. Ezt statisztikai elemzések is alátámasztották, az összes izoparaffin koncentráció esetében az F-próba ($|4,191| > 1,624$, tehát $|F_{\text{számított}}| > F_{\alpha}$) és T-próba ($|16,191| > 1,995$, tehát $|T_{\text{számított}}| > T_{\alpha}$) is a két adatsor eltérését mutatta. Ugyanezt az eredményt kaptam a többszörös elágazást tartalmazó izoparaffinok esetében; F-próba ($|11,360| > 1,624$, tehát $|F_{\text{számított}}| > F_{\alpha}$) és T-próba ($|-18,701| > 2,004$, tehát $|T_{\text{számított}}| > T_{\alpha}$) is a két adatsor eltérését tükrözte.

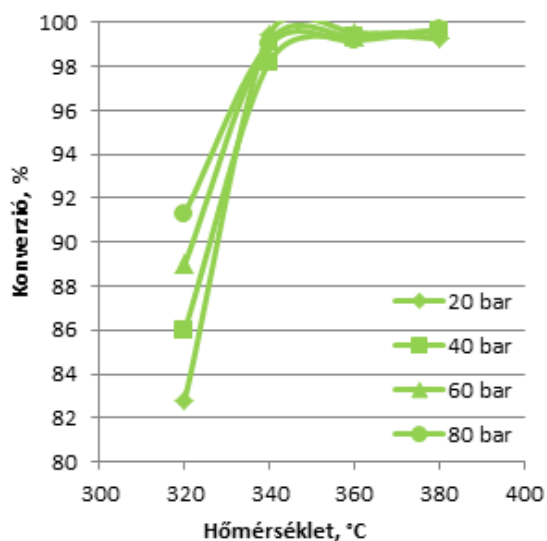
A vizsgált két katalizátor esetén a krakkoló aktivitás nem-szulfid állapotú CoMo/Al₂O₃ katalizátor esetén volt nagyobb. Az F-próbát elvégezve megállapítottam, hogy a két adatsor szórásnégyzete eltér egy mástól: ($|7,083| > 1,624$, tehát $|F_{\text{számított}}| > F_{\alpha}$). Alkalmazva a T-próbát megállapítottam, hogy a két adatsor várható értéke szintén eltér egymástól. $|-1989,035| > 2,000$, tehát $|T_{\text{számított}}| > T_{\alpha}$, ami az előbbi megállapítást támasztja alá.

2.3.2. *Használt sütőolaj hidrogénezésének vizsgálata szulfid állapotú katalizátorokon*

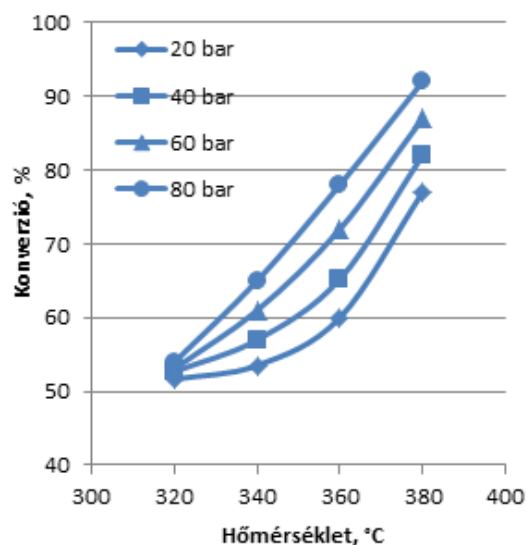
A veszélyes hulladéknak minősülő használt sütőolaj motorhajtóanyag célú hidrogénezésének vizsgálata azért jelentős, mert az Európai Unió a megújuló részarány számításánál a hulladék eredetű komponenseket kétszeres súllyal számítja be. A kísérletek során alkalmazott használt sütőolajat a Bio-filter Kft. Magyarországon gyűjtötte be (minőségi jellemzőit a korábbi 14. táblázat tartalmazza). Ennek hidrogénezését három különböző kereskedelmi, Al₂O₃ hordozós átmeneti fém katalizátoron vizsgáltam. Valamennyi kísérletsorozatot azonos kísérleti terv szerint végeztem el annak érdekében, hogy a katalizátorok teljesítménye kvantitatív összehasonlítható legyen.

Az eredmények alapján megállapítottam, hogy a katalizátorok oxigéneltávolító aktivitása a következő sorrendben változott: NiMo/Al₂O₃ > CoMo/Al₂O₃ > NiW/Al₂O₃ (50. ábra – 52. ábra). A NiMo/Al₂O₃ katalizátoron már 340°C-tól a konverzió közel teljes volt (50. ábra). CoMo/Al₂O₃ katalizátoron a legnagyobb konverzió 92,5% (51. ábra), míg NiW/Al₂O₃ (52.

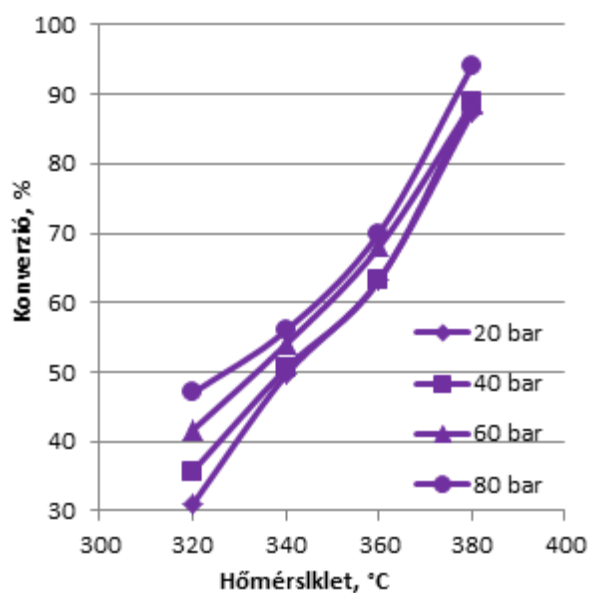
ábra) katalizátoron 95 % volt. A műveleti paraméterek további szigorításával (pl.: 380°C felett) elérhető a közel teljes konverzió.



50. ábra A konverzió alakulása a műveleti paraméterek függvényében NiMo/Al₂O₃ katalizátor esetében (LHSV: 1,0 h⁻¹)



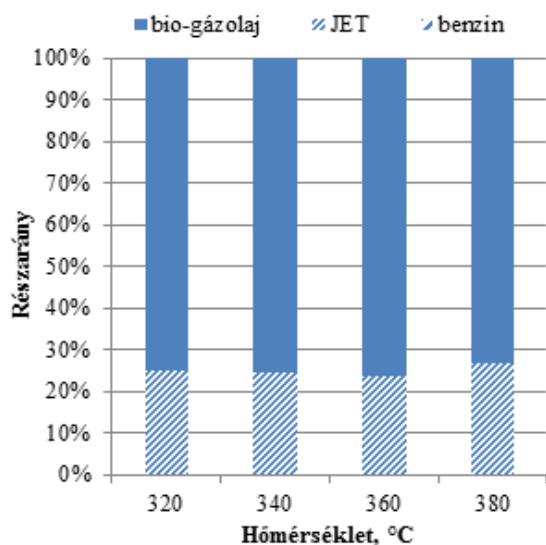
51. ábra A konverzió alakulása a műveleti paraméterek függvényében CoMo/Al₂O₃ katalizátor esetében (LHSV: 1,0 h⁻¹)



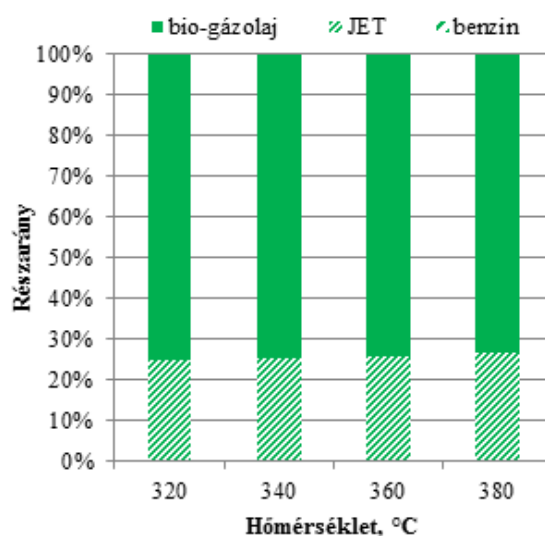
52. ábra A konverzió alakulása a műveleti paraméterek függvényében NiW/Al₂O₃ katalizátor esetében (LHSV: 1,0 h⁻¹)

A keletkezett céltermék frakciók összetétele alapján megállapítottam, hogy CoMo/Al₂O₃ (53. ábra) és NiMo/Al₂O₃ (54. ábra) katalizátorok esetén megközelítőleg 20-28 % JET frakció is keletkezett. Ezen katalizátorok esetén benzínfrakció csak nagyon kismértékben keletkezett (<0,5 %). NiW/Al₂O₃ esetén, magasabb hőmérsékleten már jelentős mennyiségben keletkezett benzín forráspont tartományú (360°C-on 7,8%, 380°C-on 23,7%) és JET forráspont

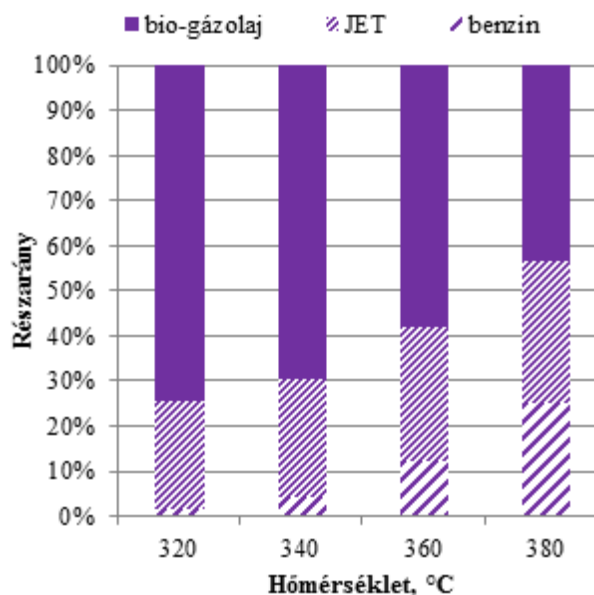
tartományú (360°C-on 18,7%, 380°C 29,2°C) frakció is (55. ábra). Ennek oka NiW/Al₂O₃ nagyobb krakkoló aktivitása a vizsgált reakció feltételek között.



53. ábra A cseppfolyós szénhidrogén termékfrakciók összetételének alakulása CoMo/Al₂O₃ katalizátoron (P:40 bar, LHSV:1,0 h⁻¹)



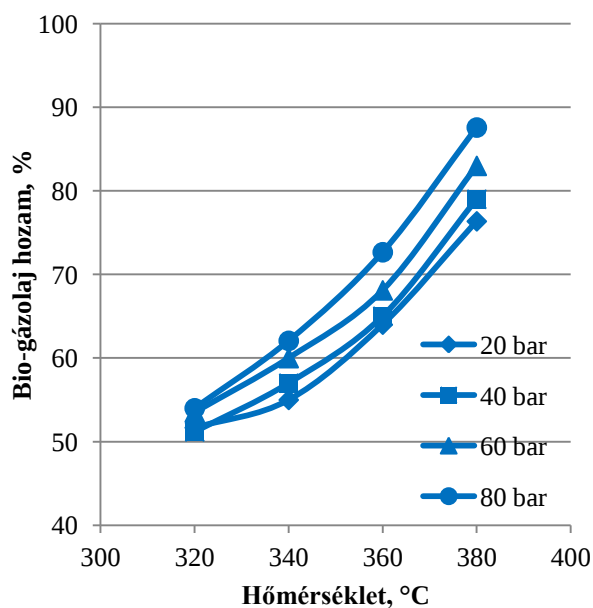
54. ábra A cseppfolyós szénhidrogén termékfrakciók összetételének alakulása NiMo/Al₂O₃ katalizátoron (P:40 bar, LHSV:1,0 h⁻¹)



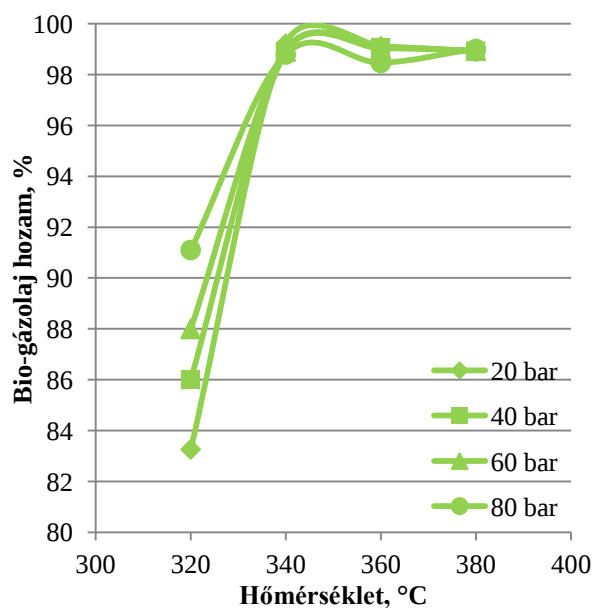
55. ábra A cseppfolyós szénhidrogén termékfrakciók összetételének alakulása NiW/Al₂O₃ katalizátoron (P:40 bar, LHSV:1,0 h⁻¹)

A célfrakció (n-BGO) részaránya a műveleti paraméterek szigorításával mind a három katalizátor esetében nőtt (56. ábra – 58. ábra). A NiW/Al₂O₃ katalizátoron volt a legkisebb a céltermékek hozama. Ennek okai az alacsonyabb hőmérsékleten a katalizátor kis aktivitása, magasabb hőmérsékleten pedig a nagyobb mértékben lejátszódó krakkoló reakciók voltak.

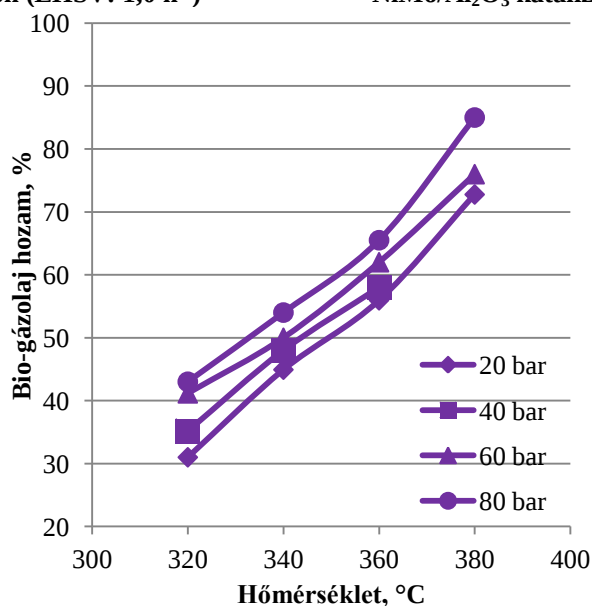
Ennek következtében nagy mennyiségben keletkezett benzin- és JET-forráspont tartományú frakció NiW / Al₂O₃ katalizátoron. (380°C-on és 80 bar esetén ez meghaladta az 50%-ot is).



56. ábra A biogázolaj hozamának változása a műveleti paraméterek függvényében CoMo/Al₂O₃ katalizátoron (LHSV: 1,0 h⁻¹)

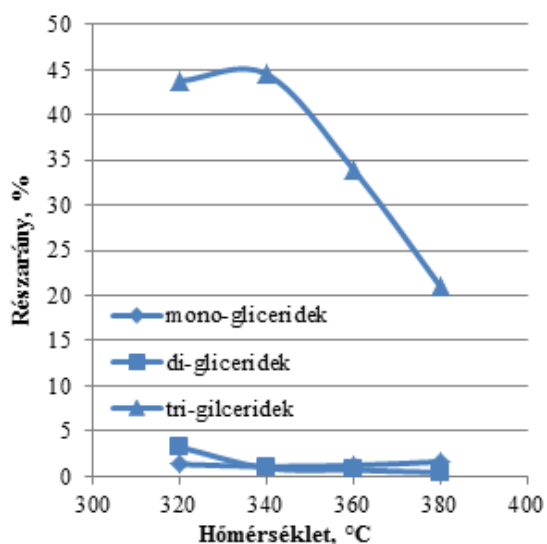


57. ábra A biogázolaj hozamának változása a műveleti paraméterek függvényében NiMo/Al₂O₃ katalizátoron (LHSV: 1,0 h⁻¹)

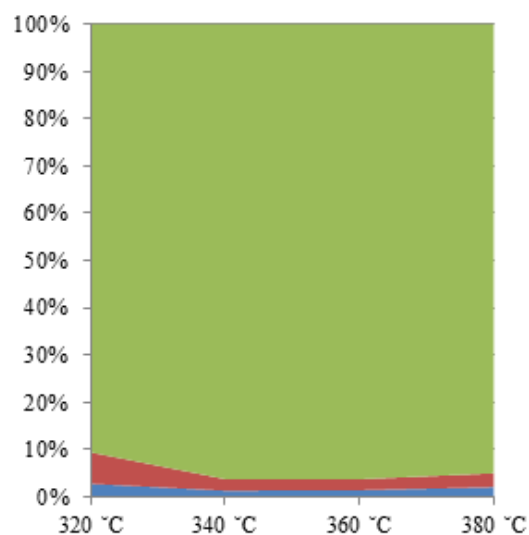


58. ábra A biogázolaj hozamának változása a műveleti paraméterek függvényében NiW/Al₂O₃ katalizátoron (LHSV: 1,0 h⁻¹)

A maradék frakció összetételét vizsgálva megállapítottam, hogy mind a három katalizátor esetén a maradék frakcióban jelentős részarányban a monogliceridek voltak.

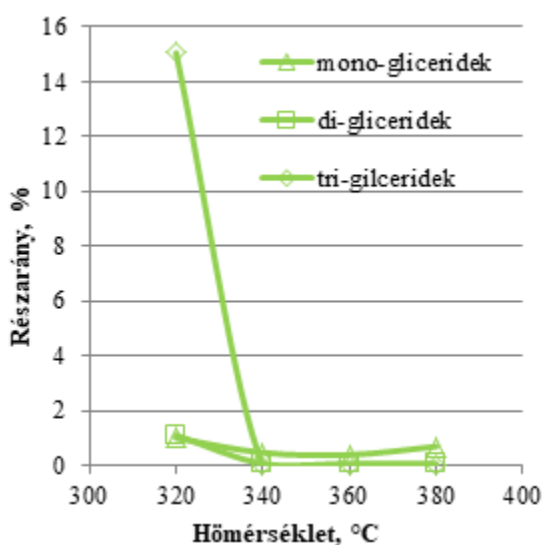


59. ábra Az át nem alakult trigliceridek részarányának változása a műveleti paraméterek függvényében CoMo/Al₂O₃ katalizátor esetén (P:20 bar, LHSV:1,0 h⁻¹)

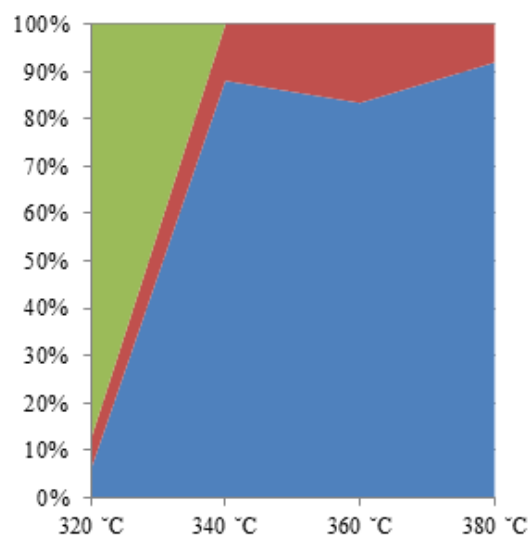


60. ábra A maradék frakció összetételének változása a műveleti paraméterek függvényében CoMo/Al₂O₃ katalizátor esetén (P:20 bar, LHSV:1,0 h⁻¹)

■ trigliceridek, ■ digliceridek, ■ monogliceridek

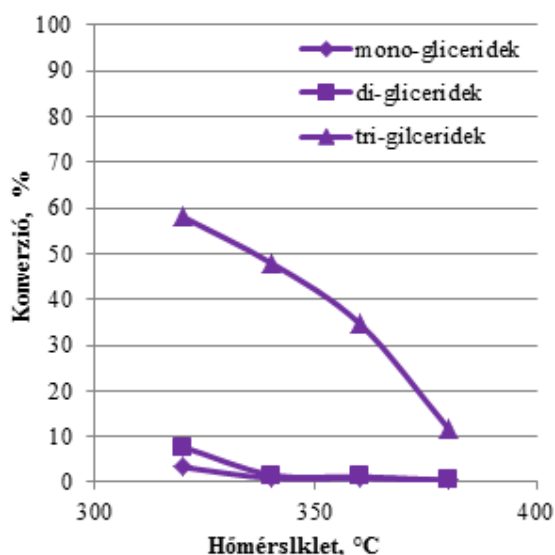


61. ábra Az át nem alakult trigliceridek részarányának változása a műveleti paraméterek függvényében NiMo/Al₂O₃ katalizátor esetén (P:20 bar, LHSV:1,0 h⁻¹)

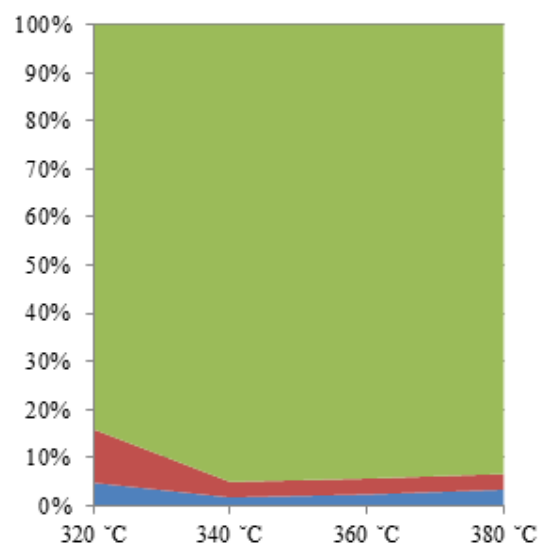


62. ábra A maradék frakció összetételének változása a műveleti paraméterek függvényében NiMo/Al₂O₃ katalizátor esetén (P:20 bar, LHSV:1,0 h⁻¹)

■ trigliceridek, ■ digliceridek, ■ monogliceridek

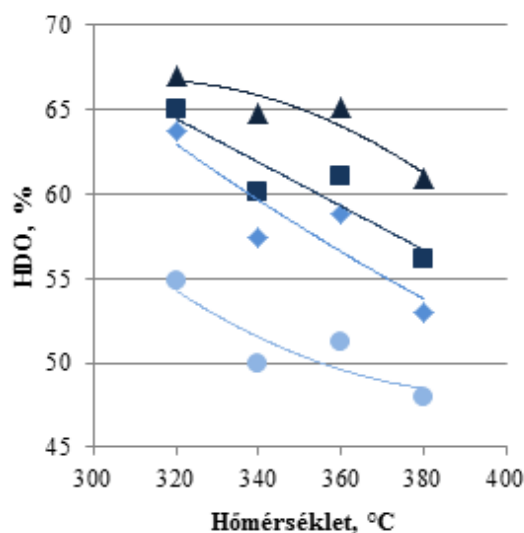


63. ábra Az át nem alakult trigliceridek részarányának változása a műveleti paraméterek függvényében NiMo/Al₂O₃ katalizátor esetén (P:20 bar, LHSV:1,0 h⁻¹)

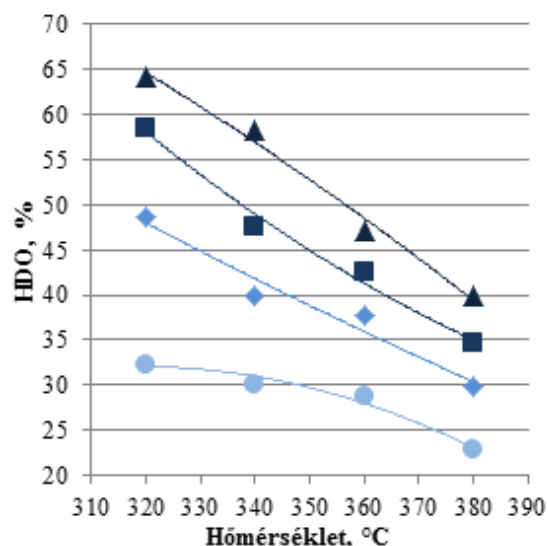


64. ábra A maradék frakció összetételének változása a műveleti paraméterek függvényében NiMo/Al₂O₃ katalizátor esetén (P:20 bar, LHSV:1,0 h⁻¹)
■ trigliceridek, ■ digliceridek, ■ monogliceridek

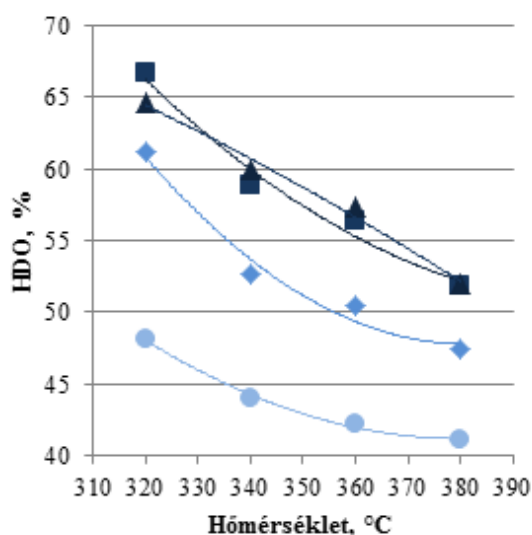
A C₁₇/C₁₈ és C₂₁/C₂₂ paraffinok arányának vizsgálatából arra következtettem, hogy a hőmérséklet növelésével (egyéb paraméterek állandósága mellett) a HDO reakciók részaránya csökkent, a nyomás növelésével pedig nagyobb lett. Tehát nagyobb nyomáson a mólszám növekedéssel járó HDC (dekarboxilező, dekarbonilező) reakciók visszaszorultak. Ezen kívül a nagyobb H₂ parciális nyomás miatt a HDO reakciók kerültek előtérbe (65. ábra – 67. ábra). Az eredmények arra is rámutattak, hogy a HDO reakciók részaránya CoMo/Al₂O₃ katalizátor esetén szignifikánsan nagyobb volt, mint NiMo/Al₂O₃ és NiW/Al₂O₃ esetén. Tehát ezen a katalizátoron az oxigéneltávolítás nagyobb hidrogénfogyasztást eredményező HDO reakcióúton játszódott le. NiMo/Al₂O₃ katalizátoron az oxigéneltávolítási reakciók nagyobb mértékben HDC úton játszódtak le a CoMo/Al₂O₃ katalizátorhoz viszonyítva. A NiW/Al₂O₃ katalizátor esetén szigorúbb műveleti paramétereken a nagymértékű krakkoló aktivitás miatt a C₁₇/C₁₈ és C₂₁/C₂₂ paraffinok arányának vizsgálata nem utal egyértelműen a HDO / HDC reakciók arányára. Ugyanis a krakkoló reakciók során is keletkezhetnek olyan szénatomszámú paraffinok, amelyek a HDC reakciók során is keletkezhetnek. Kisebb nyomáson és alacsonyabb hőmérsékleten ezen a katalizátoron volt megfigyelhető a legkisebb HDO részarány. A három katalizátoron a HDO reakciók részarányának sorrendje a katalizátorok növekvő savassági sorrendjének felelt meg, azaz a savasabb, nagyobb krakkoló aktivitású katalizátoron az oxigéneltávolítás a HDC reakció út felé tolódott el (68. ábra).



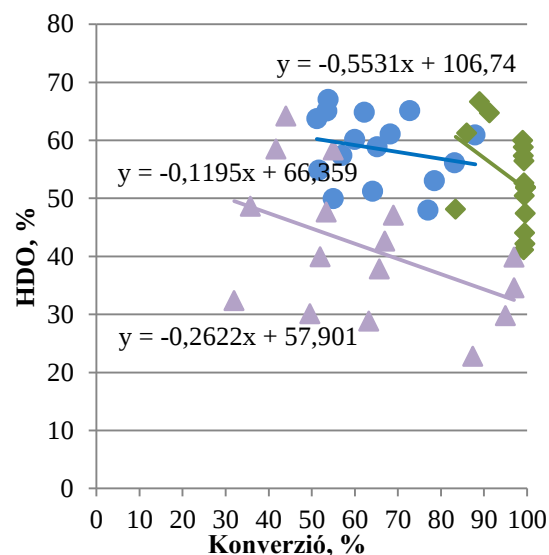
65. ábra HDO reakciók részarányának változása a műveleti paraméterek függvényében (CoMo/Al₂O₃ katalizátoron) (● 20 bar, ◆ 40 bar, ■ 60 bar, ▲ 80 bar LHSV: 1,0 h⁻¹)



67. ábra HDO reakciók részarányának változása a műveleti paraméterek függvényében (NiW/Al₂O₃ katalizátor) (● 20 bar, ◆ 40 bar, ■ 60 bar, ▲ 80 bar LHSV: 1,0 h⁻¹)



66. ábra HDO reakciók részarányának változása a műveleti paraméterek függvényében (NiMo/Al₂O₃ katalizátoron) (● 20 bar, ◆ 40 bar, ■ 60 bar, ▲ 80 bar, LHSV: 1,0 h⁻¹)

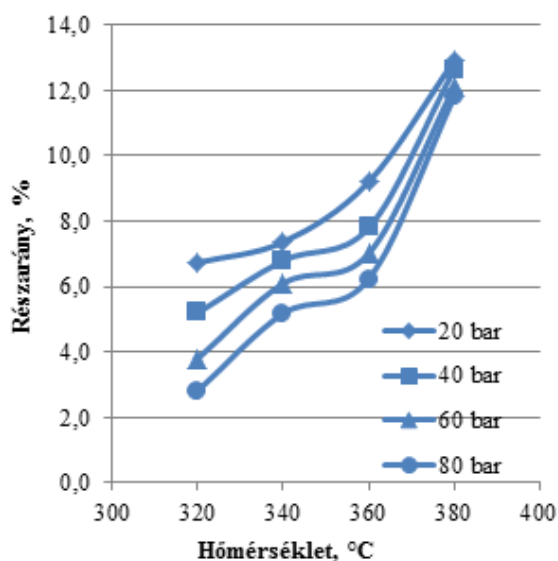


68. ábra HDO reakciók részarányának változása a műveleti paraméterek függvényében a vizsgált katalizátorokon (● CoMo/Al₂O₃, ◆ NiMo/Al₂O₃, ▲ NiW/Al₂O₃)

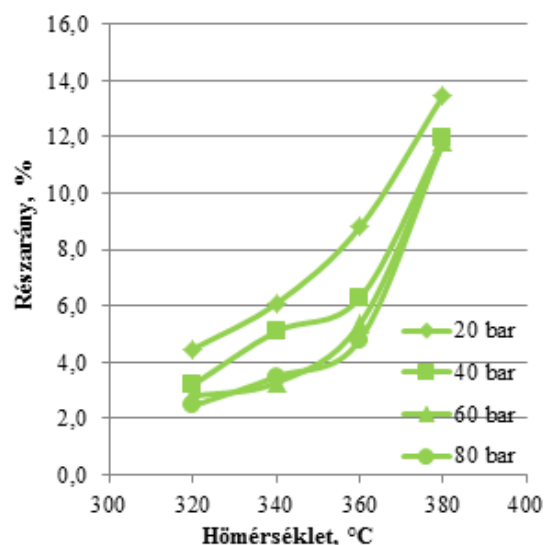
A három vizsgált katalizátor esetén a HDO reakciók részaránya eltérő módon változott. A NiMo/Al₂O₃ katalizátor esetén viszonylag kis tartományban (kb 40-60 %) változott, és kevésbé függött a konverziótól. CoMo/Al₂O₃ esetében a HDO reakciók részarányának tartománya a NiMo/Al₂O₃ katalizátor esetén mért tartomány felett volt, de kevésbé függött a konverziótól. NiW/Al₂O₃ katalizátor esetén a HDO reakciók részaránya az előző két (NiMo/Al₂O₃ és CoMo/Al₂O₃) katalizátorral összehasonlítva szélesebb tartományban

változott és erősebben függött a konverziótól. Ennek magyarázata, hogy $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátor nagyobb savassága miatt a hőmérséklet növekedésével a krakkoló aktivitás is nőtt. Ez pedig a HDO reakciók részarányának csökkenését eredményezte.

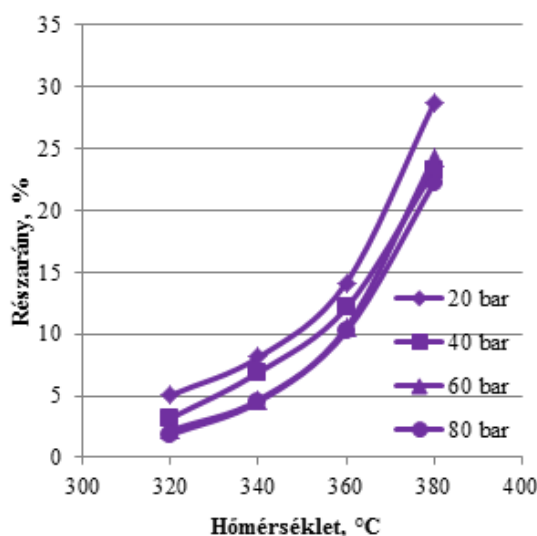
A céltermékek izoparaffin koncentrációja mind a három katalizátor esetében magasabb hőmérsékleten nagyobb volt (69. ábra – 71. ábra). Adott hőmérsékleten a nyomás csökkentése minden esetben kedvezett az izomerizációs reakciók lejárásának.



69. ábra A céltermékfrakciók izoparaffin tartalmának változása a műveleti paraméterek függvényében $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátoron (LHSV: $1,0 \text{ h}^{-1}$)



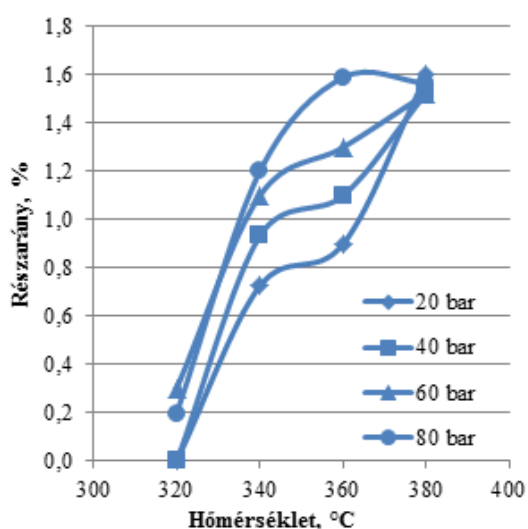
70. ábra A céltermékfrakciók izoparaffin tartalmának változása a műveleti paraméterek függvényében $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátoron (LHSV: $1,0 \text{ h}^{-1}$)



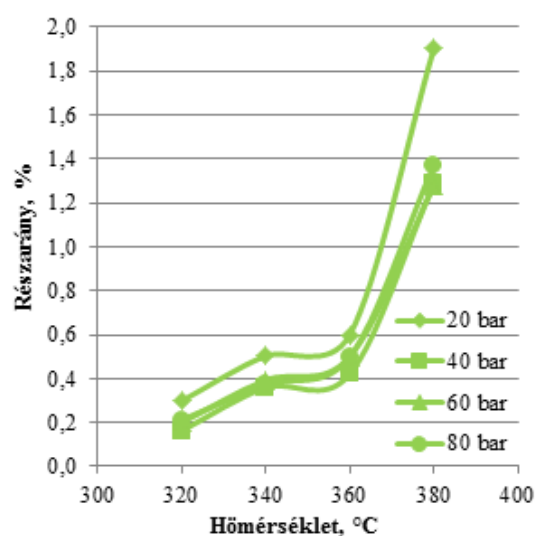
71. ábra A céltermékfrakciók izoparaffin tartalmának változása a műveleti paraméterek függvényében $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátoron (LHSV: $1,0 \text{ h}^{-1}$)

Az izoparaffin koncentráció $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátor esetén volt a legnagyobb (380°C -on). Ennek az értéke megközelítette a 45%-ot. A kedvező műveleti paraméterek esetén ($T: 360^\circ\text{C}$, $P: 60\text{ bar}$, $\text{LHSV}: 1,0\text{ h}^{-1}$, $\text{H}_2/\text{alapanyag arány}: 600\text{ Nm}^3/\text{m}^3$) meghaladta a 10%-ot. $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ és $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátorok esetében az izoparaffinok részaránya 4% és 14% között volt. A hőmérséklet hatására csak kisebb mértékben növekedett.

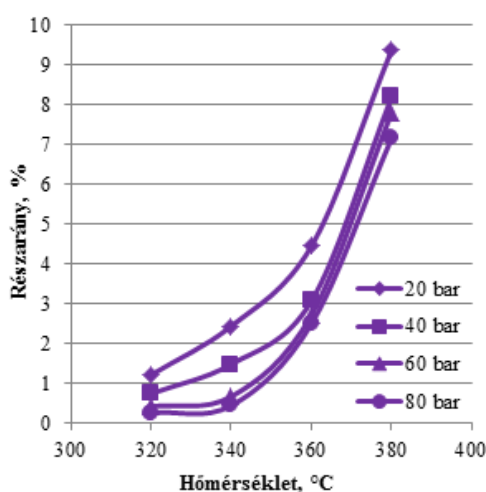
A többszörösen elágazó izoparaffinok részarányának változását a három katalizátor különböző műveleti paraméterek esetén a 70. - 72. ábrák szemléltetik.



72. ábra A többszörösen elágazó izoparaffinok részarányának változása a műveleti paraméterek függvényében $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátoron ($\text{LHSV}: 1,0\text{ h}^{-1}$)



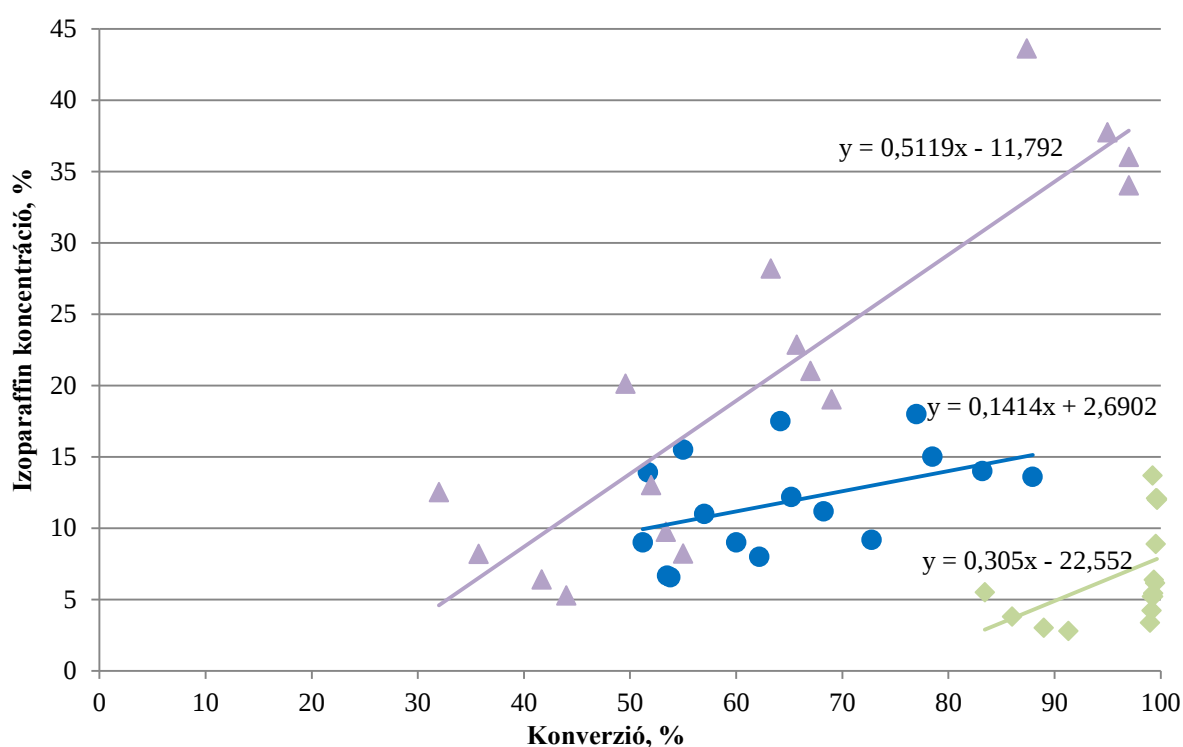
73. ábra A többszörösen elágazó izoparaffinok részarányának változása a műveleti paraméterek függvényében $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátoron ($\text{LHSV}: 1,0\text{ h}^{-1}$)



74. ábra A többszörösen elágazó izoparaffinok részarányának változása a műveleti paraméterek függvényében $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátoron ($\text{LHSV}: 1,0\text{ h}^{-1}$)

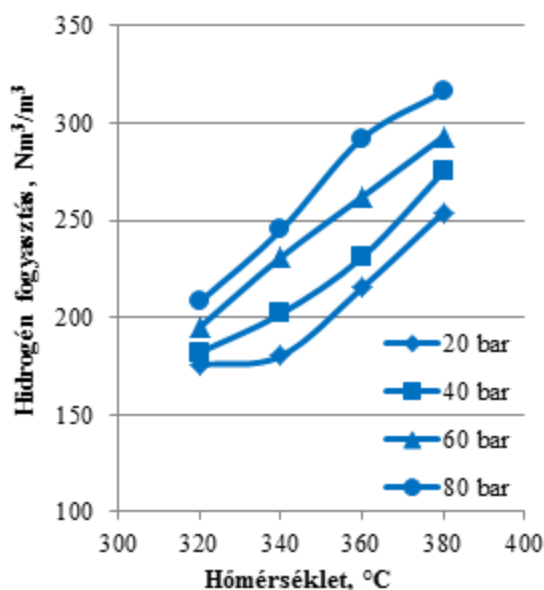
A többszörösen elágazó izoparaffinok részaránya azonos műveleti feltételek mellett a vizsgált katalizátorokon a következő sorrendben változott $\text{CoMo} < \text{NiMo} < \text{NiW}$. Ezeket az eltéréseket a katalizátorok összetétele és fizikai- kémiai tulajdonságaik közötti eltérések okozták, mint például a savasság és pórusméret.

A kapott célfrakciók izoparaffin tartalma erősen befolyásolja annak alkalmazástechnikai tulajdonságait (mint például a cetánszámot és a hidegfolyási tulajdonságokat). A vizsgált katalitikus rendszerben az olefintelítő, a trigliceridek zsírsavláncának lehasítása, a propilén hidrogénezése és az oxigéneltávolító, valamint az izomerizáló reakciók egymással versenyezve játszódnak le. Megállapítottam, hogy a konverzió növekedésével a céltermékek izoparaffin koncentrációja nagyobb lett (75. ábra).

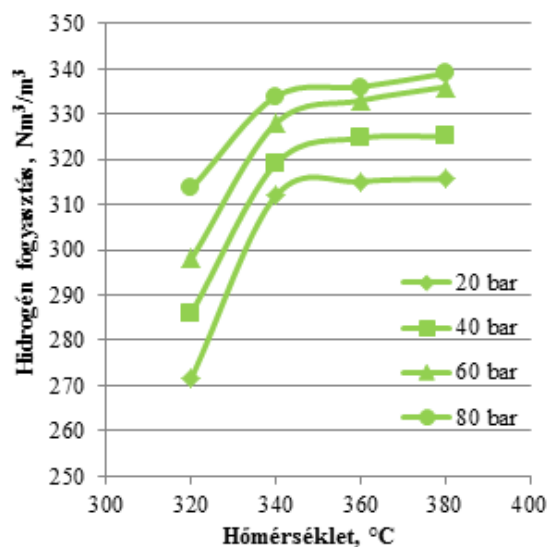


75. ábra A céltermékek izoparaffin tartalmának változása a konverzió függvényében
(● $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$, ◆ $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$, ▲ $\text{NiW/Al}_2\text{O}_3$, LHSV: $1,0 \text{ h}^{-1}$)

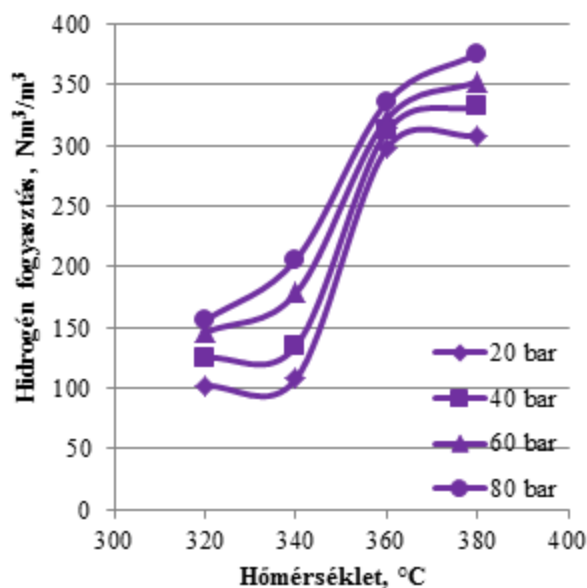
Az oxigéneltávolító reakciók hidrogén fogyasztása szigorúbb ($T: 360^\circ\text{C}$, $P: 60\text{-}80 \text{ bar}$) műveleti paraméterek esetén $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$ katalizátoron: $330 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$, $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$ katalizátoron: $335 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$, $\text{NiW/Al}_2\text{O}_3$ katalizátoron pedig $350 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$ volt. A viszonylag nagy hidrogénfogyasztás visszavezethető arra, hogy használt sütőolaj jelentős mennyiségű szennyező anyagot tartalmaz (76. ábra – 78. ábra). Az egyes katalizátorok esetén mért különböző értékek oka a katalizátorok különböző krakkoló aktivitása volt, ami nagyobb hidrogénfelhasználást eredményez.



76. ábra Az oxigéneltávolító reakciók hidrogén fogyasztásának alakulása CoMo/Al₂O₃ katalizátoron (P:40bar, LHSV:1,0 h⁻¹)



77. ábra Az oxigéneltávolító reakciók hidrogén fogyasztásának alakulása NiMo/Al₂O₃ katalizátoron (P:40bar, LHSV:1,0 h⁻¹)



78. ábra Az oxigéneltávolító reakciók hidrogén fogyasztásának alakulása NiW/Al₂O₃ katalizátoron (P:40bar, LHSV:1,0 h⁻¹)

A kapott mérési eredmények részletes elemzése alapján megállapítottam, hogy a legnagyobb oxigéneltávolító aktivitású katalizátor a NiMo/Al₂O₃ volt, de itt mértem a legkisebb izoparaffin koncentrációt a céltermék frakcióban. CoMo/Al₂O₃ és NiW/Al₂O₃ katalizátorok esetén a konverzió növekedésével nagyobb lett az izoparaffin koncentráció. Ez a katalizátorok különböző savasságával magyarázható. A katalizátorok savassági sorrendje a következő volt: NiMo/Al₂O₃ < CoMo/Al₂O₃ < NiW/Al₂O₃. Használt sütőolaj heterogén

katalitikus oxigéneltávolítására a NiMo/Al₂O₃ katalizátort találtam legalkalmasabbnak a vizsgált három katalizátor közül.

A katalizátorok kiválasztása során olyan katalizátort részesítettem előnyben, mely már alacsony hőmérsékleten (320°C – 340°C) is megfelelően aktív, és legalább 90 % konverzió érhető el vele, krakkoló aktivitása sem túlzottan nagy, így nem lép fel termékvesztés a krakkoló reakciók nagymértékű lejtárszódása miatt. A NiW / Al₂O₃ katalizátoron a konverzió alacsony hőmérsékleten (340 – 360°C) kicsi (~35 - 50 %) volt, továbbá a konverzió magasabb hőmérsékleten (360 – 380°C) sem haladta meg a 90 %-ot. Ezenfelül ennek a katalizátornak a savassága nagyobb, mint a vizsgált CoMo / Al₂O₃ és NiMo / Al₂O₃, és ebből eredően krakkoló aktivitása is nagyobb. Ezért ezen a katalizátoron (360 – 380°C) jelentős mennyiségű (10 – 20%) benzinfrafrakció is keletkezett, ami a célfrakció mennyiségét csökkenti. Ezek miatt a katalizátor további vizsgálatát elvetettem.

A továbbiakban a CoMo / Al₂O₃ és NiMo / Al₂O₃ katalizátorok tulajdonságait hasonlítottam össze. A két katalizátor esetén a kapott termékek (benzin, gázolaj, JET) aránya hasonló volt. Az oxigéneltávolítás hidrogénszükségletét vizsgálva CoMo / Al₂O₃ katalizátor kismértékben alacsonyabb volt a (~30 Nm³/m³, közel azonos konverzió érték mellett) és a termékfrakció izoparaffin tartalma magasabb volt, mint NiMo / Al₂O₃ katalizátor esetén. Ellenben NiMo / Al₂O₃ esetén a konverzió már 340°C-on közel teljes volt, míg CoMo / Al₂O₃ katalizátor esetén csak 52 – 65% körüli volt az alkalmazott nyomástól függően. Kedvező műveleti paraméter kombinációk esetén a vizsgált katalizátorok hidrogénező aktivitását a 19. táblázat tartalmazza.

Midezeket figyelembe véve a továbbiakban NiMo / Al₂O₃ katalizátor, hosszú idejű teljesítőképességét vizsgáltam kb. 1000 órás tartamkísérlettel.

19. táblázat A vizsgált katalizátorok hidrogénező aktivitása a kedvező műveleti paraméter kombinációk esetében (T: 340°C, p: 40 bar, LHSV: 1,0h⁻¹, H₂/szénhidrogén: 600 Nm³/m³)

Alapanyag	Katalizátor	Konverzió, %	CFPP, °C	Izoparaffin tartalom, %
Használt sütő olaj	NiMo/Al ₂ O ₃	98	32	5.6
	CoMo/Al ₂ O ₃	56	28	6.8
	NiW/Al ₂ O ₃	51	30	7.2
Nagy erukasav-tartalmú repceolaj	NiMo/Al ₂ O ₃	93	26	8
	CoMo/Al ₂ O ₃ *	58	24	15

* oxid állapotú katalizátor

2.3.3. A kiválasztott katalizátorok hosszú idejű alkalmazhatóságának vizsgálata tartamkísérletekkel

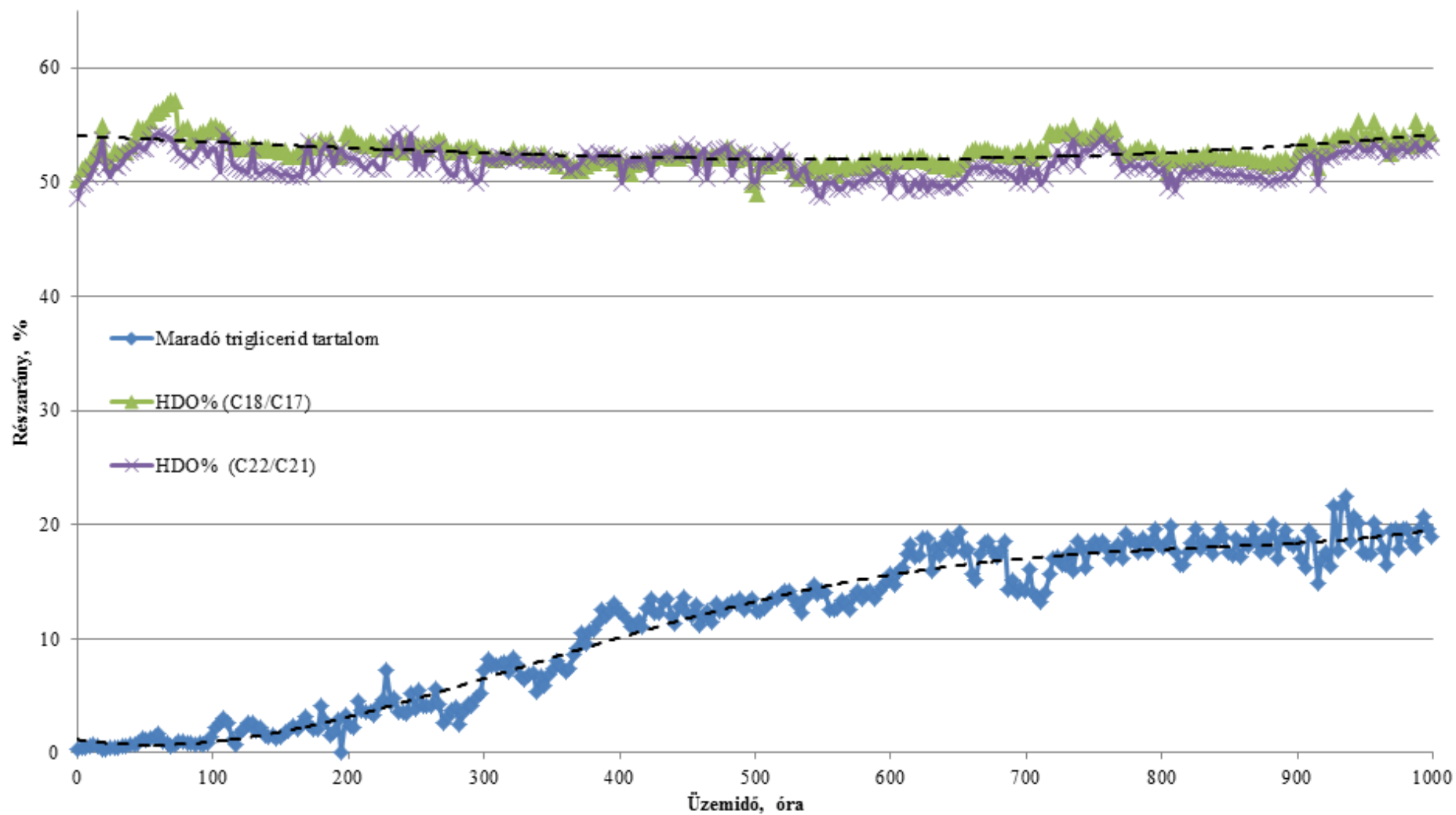
Az előzőekben bemutatott kísérletek eredményei alapján kiválasztottam két katalizátort és a kedvező műveleti paraméter kombinációkat. Ezek alkalmazásával vizsgáltam az adott katalizátor ipari alkalmazhatóságát nagy erukasav-tartalmú repceolaj vagy használt sütőolaj alapanyag esetén állandó műveleti paraméter kombinációk mellett a műveleti idő (TOS – time on stream) függvényében.

2.3.3.1. Nagy erukasav-tartalmú repceolaj hidrogénezésének vizsgálata 1000 órás tartamkísérlettel

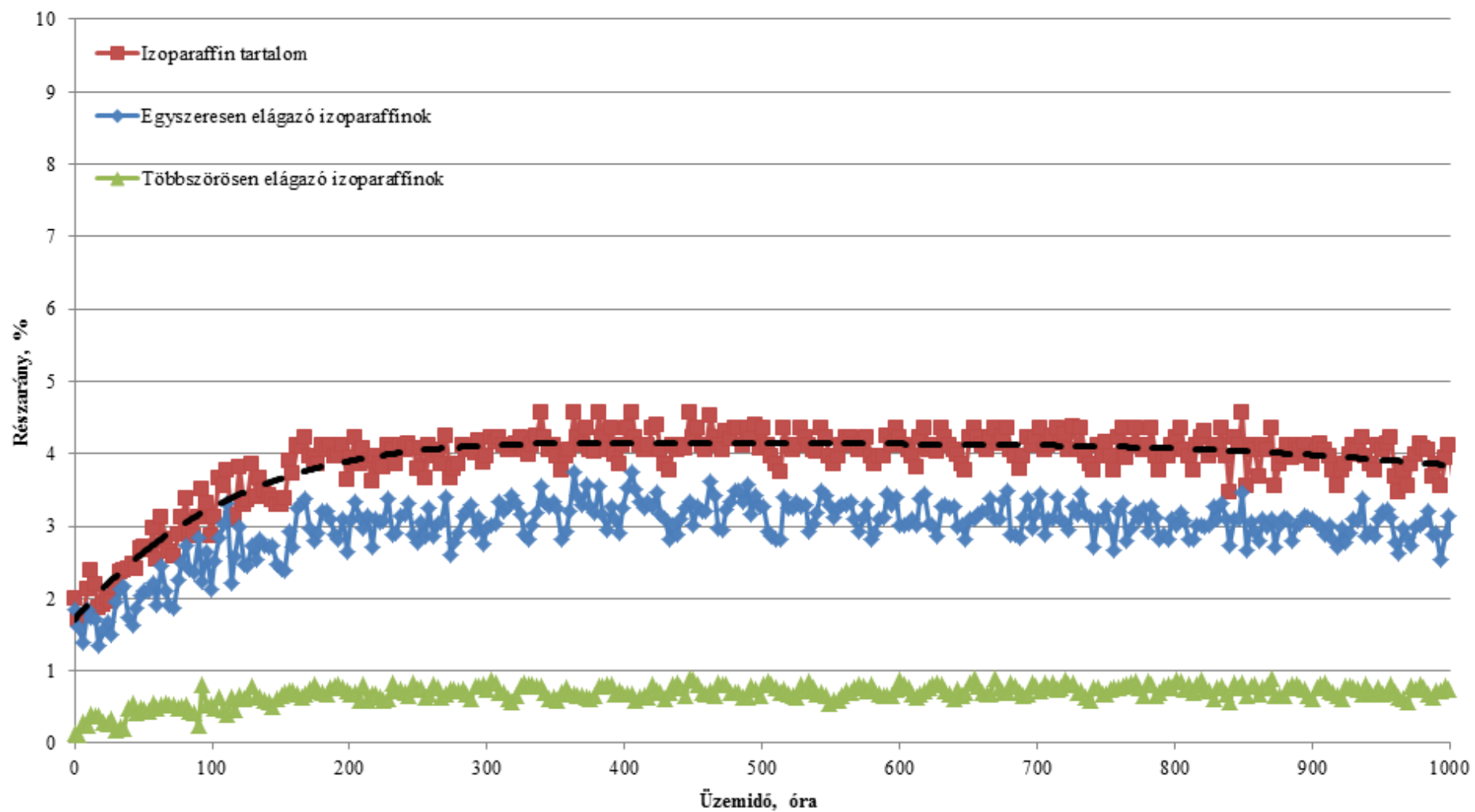
Az előző fejezetekben bemutattam a nagy erukasav-tartalmú repceolaj hidrogénezésére végzett kísérletsorozatokat különböző katalizátorok esetén. Ezek a következők voltak CoMo / Al₂O₃ katalizátor nem szulfidált (2.3.1.1. fejezet) és NiMo / Al₂O₃ katalizátor szulfid állapotban (2.3.1.2. fejezet). A kísérletek eredményei alapján megállapítottam, hogy szulfid állapotú NiMo/Al₂O₃ katalizátor teljesítőképessége egyértelműen jobb volt. A kísérleti eredmények közül a kedvező műveleti paraméter kombinációk a következők voltak: 340°C hőmérséklet, 40 bar nyomás, 1,0 h⁻¹ folyadék-terhelés és 600 Nm³/m³ H₂/alapanyag arány. Ezen paraméter kombinációk alkalmazásával végeztem 1000 órás tartamkísérletet.

A tartamkísérlet során az első hat napban az át nem alakult trigliceridek koncentrációja 2 % alatt volt, majd folyamatosan növekedett 18 % értékig. Ez átlagosan 0,75 %/nap konverzióvesztést jelentett a vizsgált időtartamban, amit a 79. ábra és a 80. ábra szemléltet.

Ennek során a C₁₇ / C₁₈ és a C₂₁ / C₂₂ szénatomszámú paraffinok koncentrációjából számított HDO reakciók részaránya megközelítőleg 52 % volt. Tehát a katalizátor dezaktiválódása a trigliceridek oxigéneltávolítási reakcióinak arányát gyakorlatilag nem befolyásolta. Az izomerizáció mértéke a katalizátor állandó aktivitásának elérése után közel állandó volt. Az egyszeresen és többszörösen elágazó izomerek koncentrációja is csak nagyon szűk tartományban változott.



79. ábra Nagy erukasav-tartalmú repceolaj hidrogénezésének 1000 órás tartamkísérlettel való vizsgálatakor nyert eredmények 1



80. ábra Nagy erukasav-tartalmú repceolaj hidrogénezésének 1000 órás tartamkísérlettel való vizsgálatokor nyert eredmények 2

2.3.3.2. Nagy erukasav-tartalmú repceolaj hidrogénezéskor kapott fenéktermék hidrogénezésének vizsgálata

Tanulmányoztam az előző tartamkísérlet során nyert termék vákuum desztillációs szétválasztása során keletkezett maradék hidrogénezhetőségét is. Ennek célja az volt, hogy folyamatos üzemmenet esetén az elválasztó rendszer fenéktermékeként kapott maradék feldolgozhatóságáról (minőségjavításáról) információkat kapjak. A desztillációs maradék főleg szabadzsírsavakat, polimerizálódott észtereket, szerves gyantákat és egyéb nagy molekula tömegű komponenseket tartalmazott. A kísérletek során szulfid állapotú CoMo / Al₂O₃ katalizátort alkalmaztam. A műveleti paraméterek a következők voltak: 340°C hőmérséklet, 40 bar nyomás, 1,0 h⁻¹ folyadékterhelés, 600 Nm³/m³ hidrogén szénhidrogén arány. A katalizátor kiválasztás alapja az volt, hogy a CoMo / Al₂O₃ katalizátor a kísérletek során nagyobb izomerizáló aktivitást mutatott, mint a NiMo / Al₂O₃ katalizátor. Ezek alapján CoMo / Al₂O₃ katalizátor alkalmazása, mint „utóátalakító” katalizátor előnyös lehet.

A kísérletek folyamán a visszamaradó triglicerid tartalom nem haladta meg a 10 %-ot. Az oxigéneltávolítás 60 %-os részarányban HDO reakcióúton játszódott le, az oxigéneltávolító reakciók aránya jelentősen nem változott (81. ábra). Az izoparaffinok mennyisége a termékelegyen 8 % volt, ami 2%-kal nagyobb, mint a NiMo / Al₂O₃ katalizátor esetén (82. ábra). Megállapítottam, hogy a vizsgált alapanyag nem befolyásolta a katalizátor aktivitását, triglicerid alapanyagba bekeverhető és feldolgozható, tehát a technológiában a recirkuláció megvalósítható.

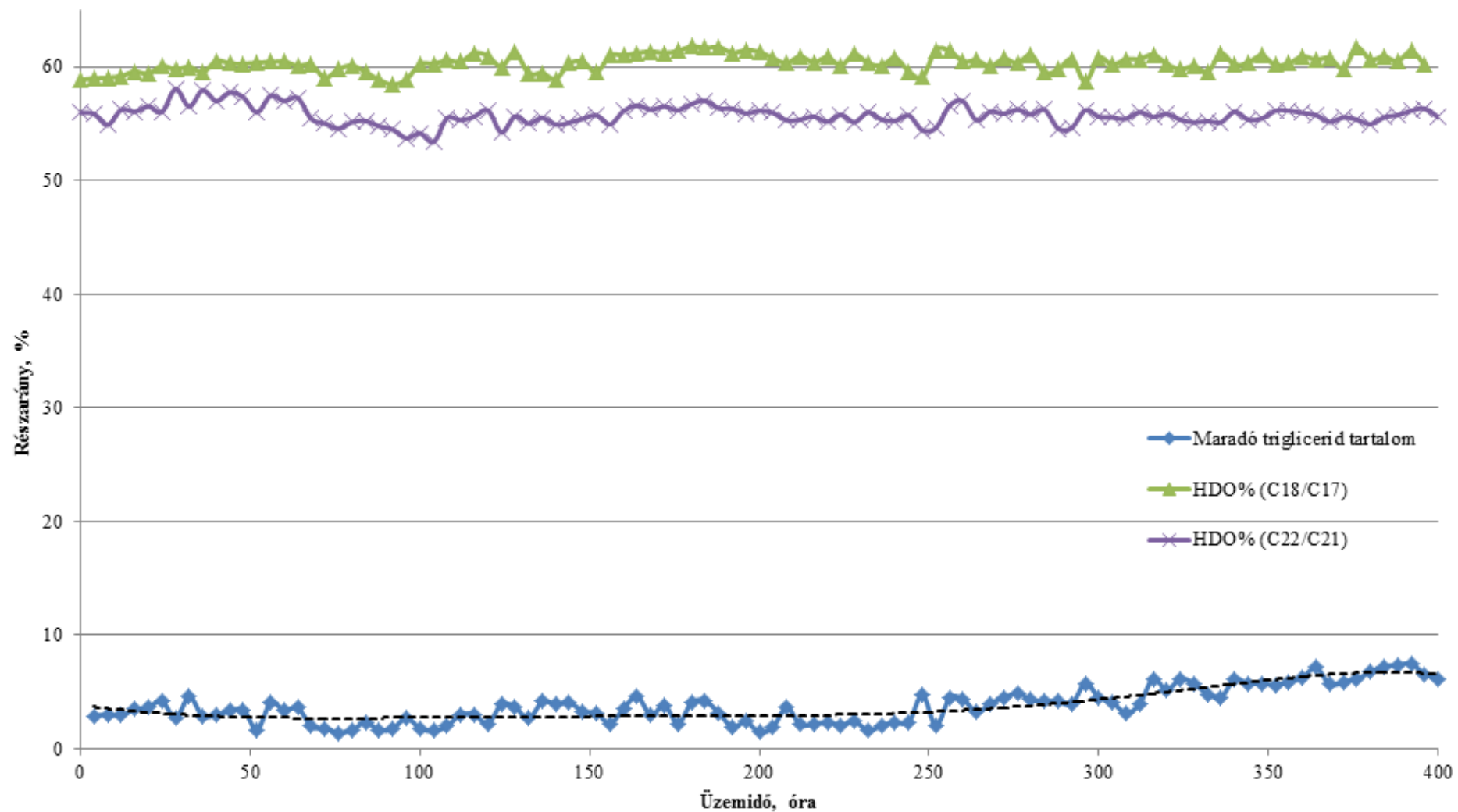
2.3.3.3. Használt sütőolaj hidrogénezésének vizsgálata 1000 órás tartamkísérlettel

A korábbi fejezetekben (2.3.2) három katalizátor esetén már bemutattam a használt sütőolaj motorhajtóanyag célú hidrogénezésének eredményeit. Az azok alapján kiválasztott katalizátor (NiMo / Al₂O₃) és műveleti paraméter kombináció alkalmazásával vizsgáltam a katalitikus rendszer hosszú távú teljesítőképességét. A választott műveleti paraméterek a következők voltak: 340°C hőmérséklet, 40 bar nyomás, 1,0 h⁻¹ folyadékterhelés és 600 Nm³/m³ hidrogén/szénhidrogén arány. A kísérlet során a katalizátor aktivitása folyamatosan csökkent (1,17%-os konverzió csökkenés naponta.) (83. ábra) a használt sütőolajban előforduló mikroméretű szennyezések miatt.

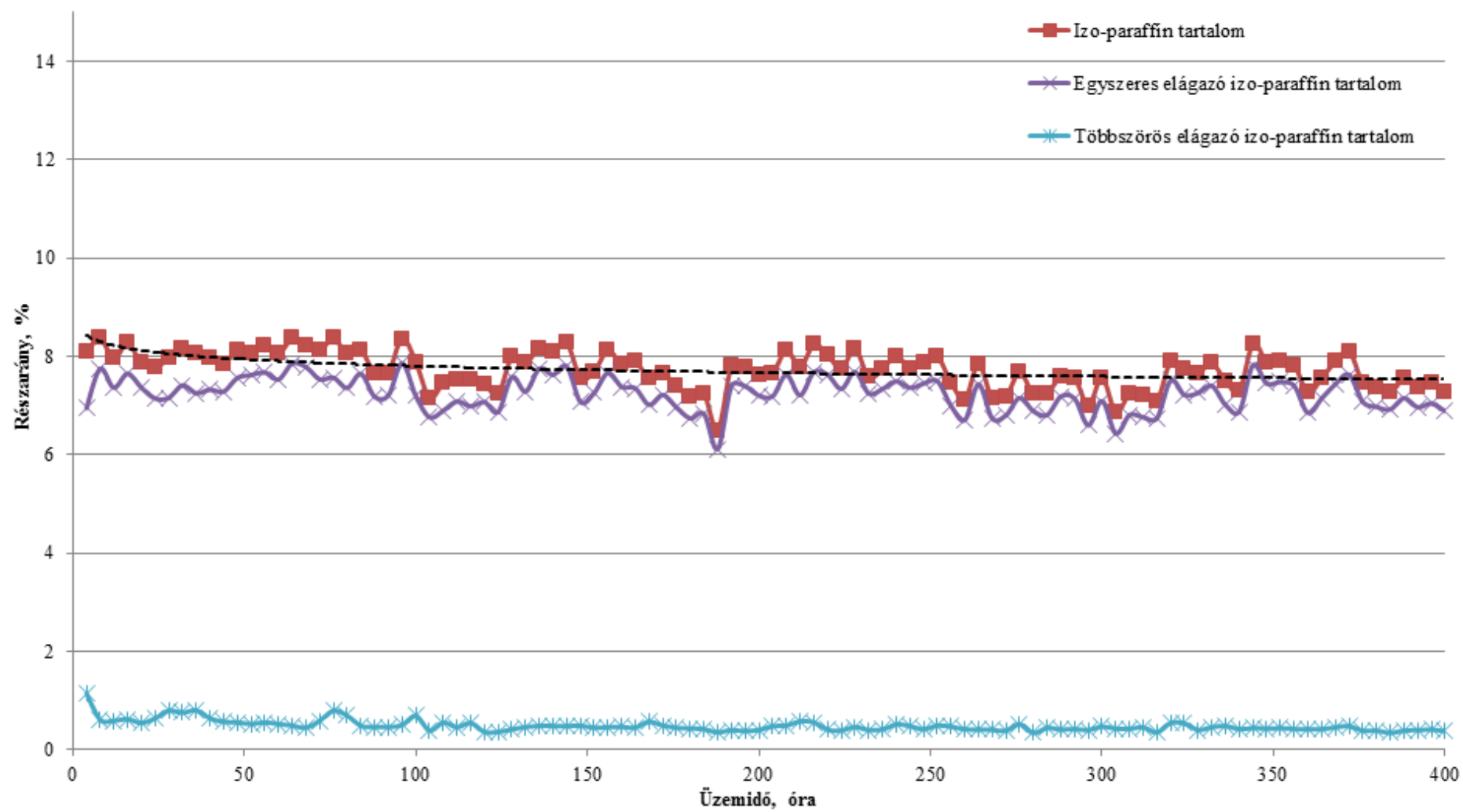
A sütéskor keletkeznek makroméretű szilárd szennyeződések (morzsa, stb.), amelyek szűrővel eltávolíthatóak, továbbá mikroméretű szennyeződések is, amelyek szűrővel nem távolíthatóak el. Ez utóbbi komponensek eredményezik a katalizátor aktivitásának

csökkenését. Ezek főként olyan oldott anyagok, amelyek az olaj (elsődleges felhasználása során, sütés) oxidatív degradációjakor keletkeztek. Olajok étkezési célú felhasználása (sütés) során a forró étolaj levegővel érintkezik, oxigént old be; ez az olaj oxidációjához, nitrálódásához vezet. Ezen kívül az étolaj levegőtől elzártan is érintkezik forró felülettel, ami elsősorban termikus degradációt eredményez. Továbbá az étolajba kerülő víz hatására magas hőmérsékleten hidratálódás következik be, valamint az olajban lévő vegyületek egy része felbomlik új vegyületek keletkezése közben. Ennek megfelelően számos nagy molekulatömegű vegyület („lakk” prekuzorok) keletkezik, melyek a heterogén katalitikus hidrogénezés során, a katalizátor felületén lerakódásokat képezhetnek, növelhetik annak dezaktiválódását.

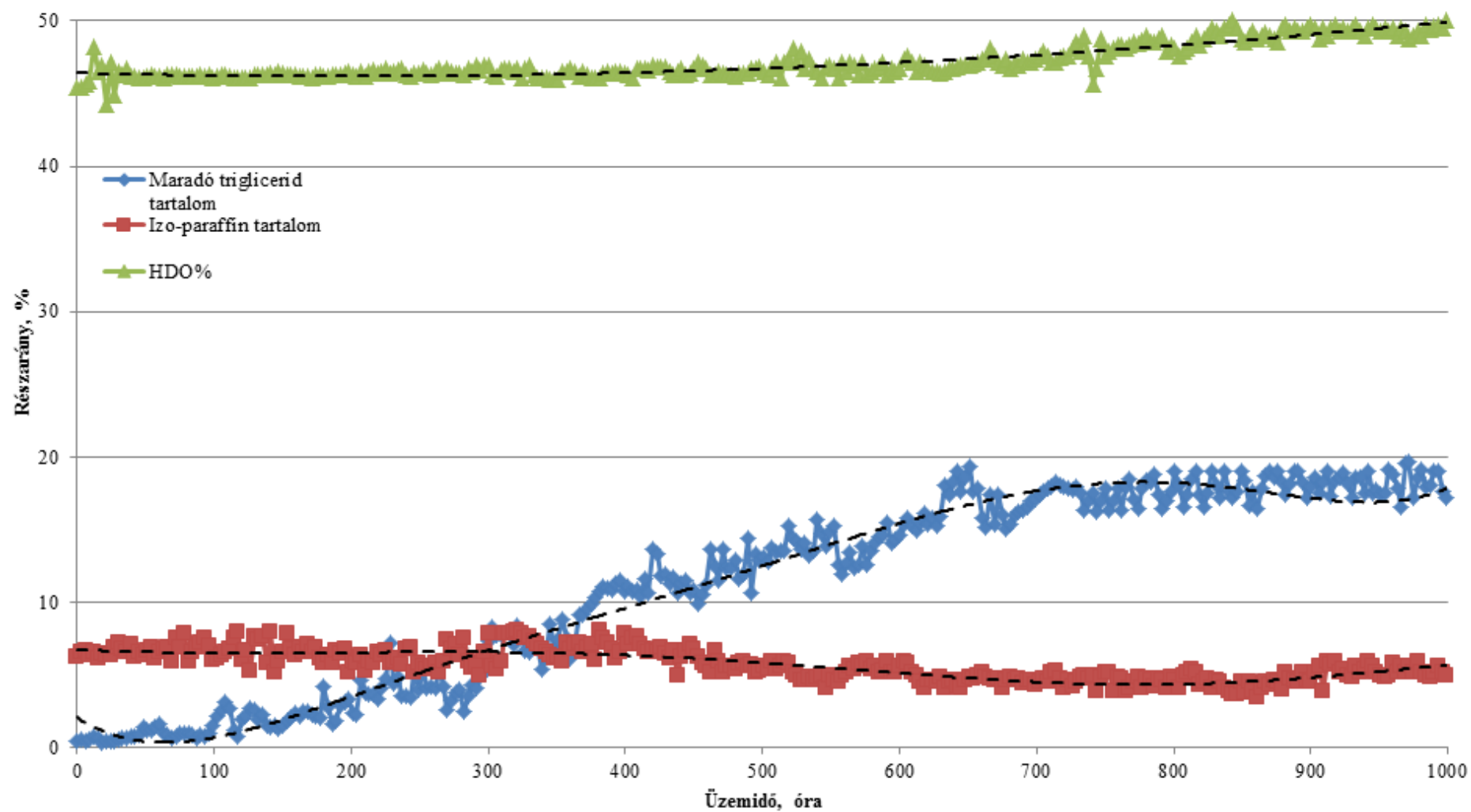
A kísérletek során mért izoparaffin tartalom kb. 8 % volt, ami kismértékben csökkent a tartamkísérlet alatt. A HDO reakcióút részaránya jelentősen nem változott a kísérlet során.



81. ábra Desztillációs maradék hidrogénezésének vizsgálatakor 400 órás tartamkísérlet nyert eredmények 1



82. ábra Desztillációs maradék hidrogénezésének vizsgálatakor 400 órás tartamkísérlet nyert eredmények 2



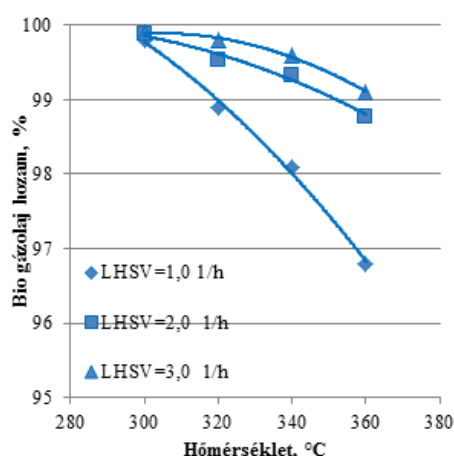
83. ábra Használt sütőolaj hidrogénezésekor 1000 órás tartamkísérlettel nyert eredmények

2.3.4. Bioparaffin elegyek izomerizációjának vizsgálata Pt-SAPO-11 katalizátoron

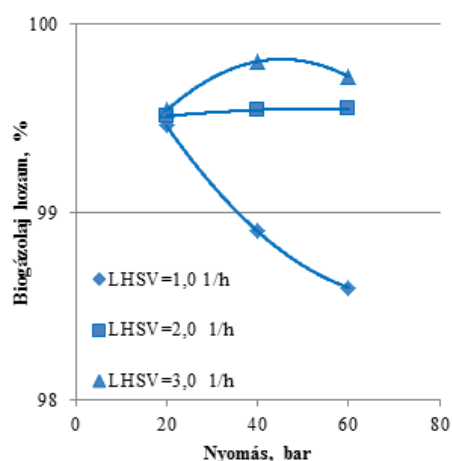
A kísérletsorozatok célja a nagy erukasav-tartalmú repceolajból és a használt sütóolajból előállított bioparaffin elegy hidegfolyási tulajdonságainak javítása volt. Erre a célra a Hung. Pat. 225 912 (2009) szerint előállított Pt-SAPO-11 katalizátort használtam. A végrehajtott két kísérletsorozat során ugyanazt a kísérleti eljárást alkalmaztam.

2.3.4.1. Nagy erukasav-tartalmú repceolajból előállított bioparaffin elegy izomerizációjának vizsgálata

A kísérletsorozat alapanyaga bioparaffin elegy volt, melyet nagy erukasav-tartalmú repceolaj heterogén katalitikus hidrogénezésével állítottam elő az előzőekben már bemutatott tartamkísérlettel. Az alapanyag tulajdonságait a korábbi 15. táblázat tartalmazza. A kapott szerves folyadék frakcióból vákuum desztillációval választottam el a gázolaj forráspont tartományú főleg normál-paraffinokat tartalmazó elegyet (n-BGO). Az így kapott alapanyag frakció magas CFPP értéke ($> +20\text{ }^{\circ}\text{C}$) miatt közvetlenül nem, vagy csak kis koncentrációban keverhető be dízelgázolajokba. Ezért szükséges ezek izomerizáló minőségjavítása. Erre a célra célirányosan fejlesztett Pt-SAPO-11 katalizátort alkalmaztam. Az izomerizált biogázolaj (i-BGO) hozamok alakulását a 84. ábrán és 85. ábrán mutatom be. Ezek értéke a műveleti paraméterek szigorításával egyértelműen csökkent. A krakkoló reakciók mértéke a vizsgált műveleti paraméter tartományban kicsi volt.



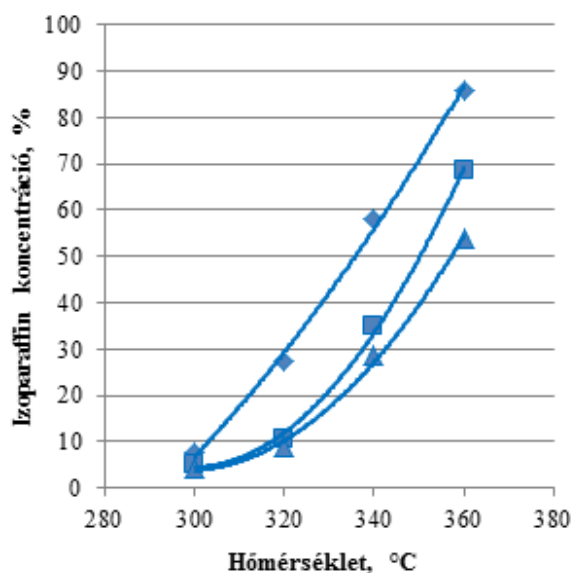
84. ábra A biogázolaj (i-BGO) hozam változása a műveleti paraméterek függvényében (p: 40 bar, H_2 /alapanyag arány: $400\text{ Nm}^3/\text{m}^3$)



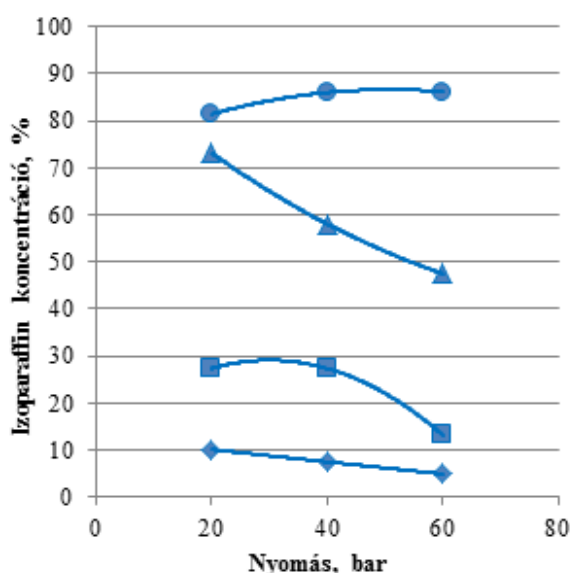
85. ábra A biogázolaj (i-BGO) hozam változása a műveleti paraméterek függvényében (T: 340°C , H_2 /alapanyag arány: $400\text{ Nm}^3/\text{m}^3$)

A céltermékek hozama jellemzően 98%-felett volt (84. ábra és 85. ábra). A céltermék hozamadatak kismértékben meghaladták a használt sütőolajból nyert bioparaffin elegy izomerizációja során kapott céltermékekét. Ennek magyarázata, hogy a C_{21} és C_{22} paraffinok esetleges krakkolódásokor keletkező termékek nagyobb mértékben maradnak gázolaj forráspontúak, mint C_{17} és C_{18} paraffinok esetében.

A termékelegyek izoparaffin koncentrációja a műveleti paraméterek szigorításával (hőmérséklet növelés és folyadékterhelés csökkentés) növekedett (86. ábra). A nyomás növelésével az izoparaffinok részaránya csökkent a hidrogén nagyobb parciális nyomása miatt (87. ábra). A termékelegyek izoparaffin tartalma 5-10 %-kal nagyobb volt a használt sütőolajból nyert bioparaffinok esetén elértékénél (lásd később; 2.3.4.2. fejezet). Ennek oka a hosszabb szénhidrogénláncú n-paraffinok nagyobb reakciókészsége.

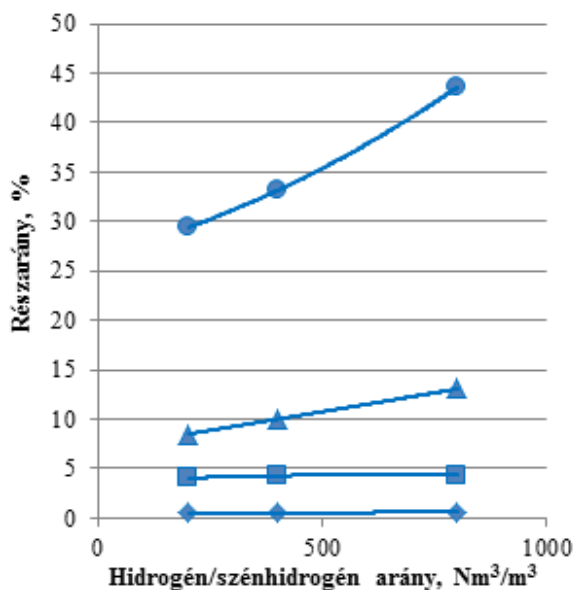


86. ábra A célfrakció izoparaffin koncentrációjának változása a műveleti paraméterek függvényében nyomás: 40bar (◆ 1,0 h⁻¹, ■ 2,0 h⁻¹, ▲ 3,0 h⁻¹)

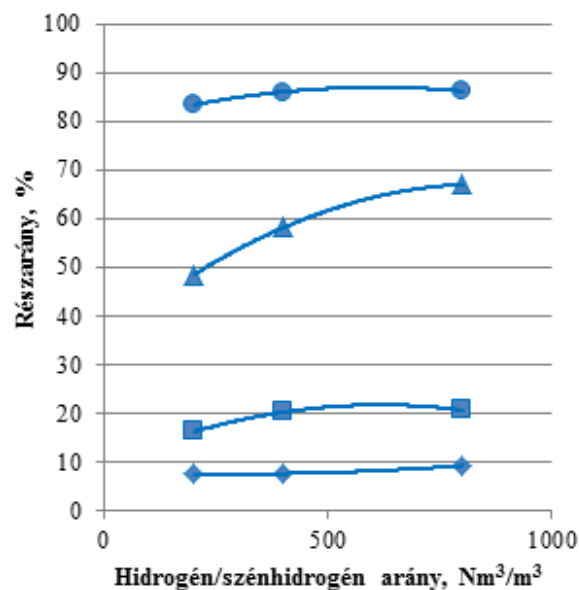


87. ábra A célfrakció izoparaffin koncentrációjának változása a műveleti paraméterek függvényében; folyadékterhelés 1,0 h⁻¹ esetén (◆ 300 °C, ■ 320 °C, ▲ 340 °C, ● 360 °C)

Vizsgáltam a hidrogén / szénhidrogén arányának az összes izoparaffin- és a többszörös elágazású izoparaffinok koncentrációjára gyakorolt hatását is. Megállapítottam, hogy a hidrogén / szénhidrogén arány növekedésével nagyobb lett az izoparaffinok és ezen belül a többszörös elágazást tartalmazó izoparaffinok részaránya a termékfrakcióban (88. ábra és 89. ábra). A többszörös elágazást tartalmazó izoparaffinok mennyiségére gyakorolt hatást kihangsúlyozottan csak magasabb hőmérsékleten (360°C) állapítottam meg.

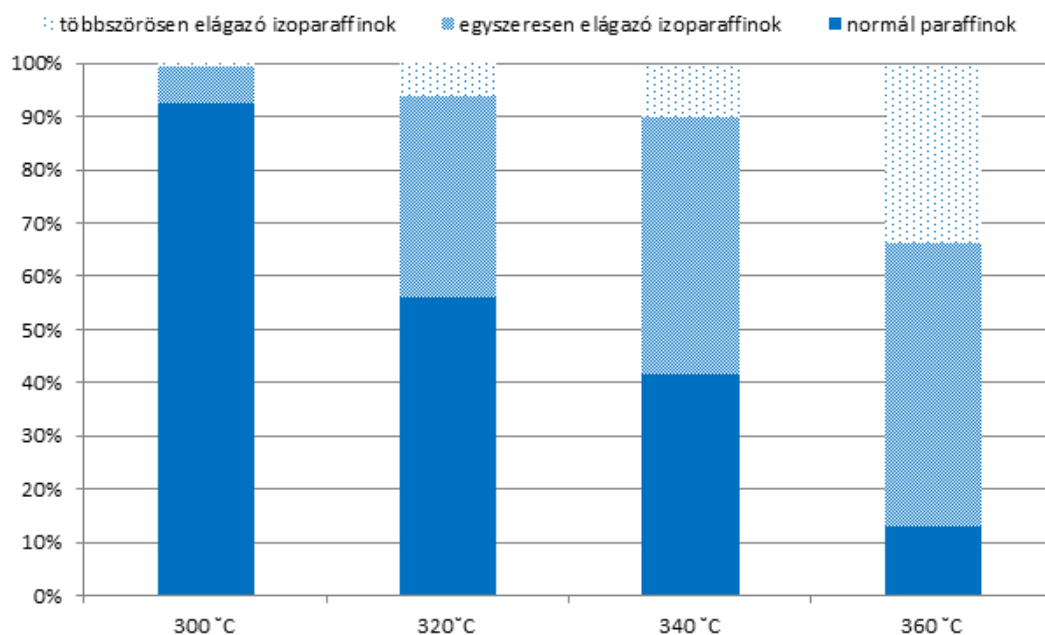


88. ábra A céltermékfrakció izoparaffin részarányának változása a műveleti paraméterek függvényében
LHSV: 1,0 h⁻¹, P: 40 bar
(◆ 300 °C, ■ 320 °C, ▲ 340 °C, ● 360 °C)



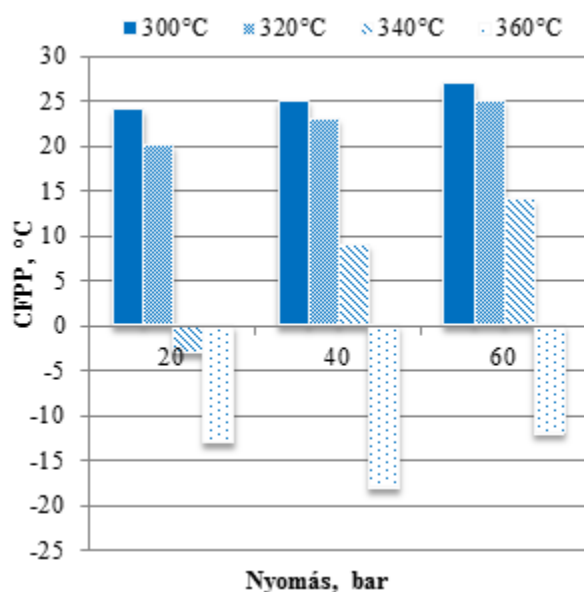
89. ábra A céltermékfrakció többszörösen elágazó izoparaffin részarányának változása a műveleti paraméterek függvényében
LHSV: 1,0 h⁻¹, P: 40 bar
(◆ 300 °C, ■ 320 °C, ▲ 340 °C, ● 360 °C)

A hőmérséklet emelésével a többszörösen elágazó izoparaffinok keletkezése nagyobb mértékben növekedett, mint az egyszeresen elágazó izoparaffinoké. 340°C-ig a többszörös elágazást tartalmazó izoparaffinok még viszonylag kis koncentrációban (10 %) keletkeztek, és nagy volt az egyszeres elágazást tartalmazó izoparaffinok részaránya (48 %). E fölött (360°C) már jelentős mennyiségű (33 %) többszörös elágazást tartalmazó izoparaffin keletkezett (90. ábra).

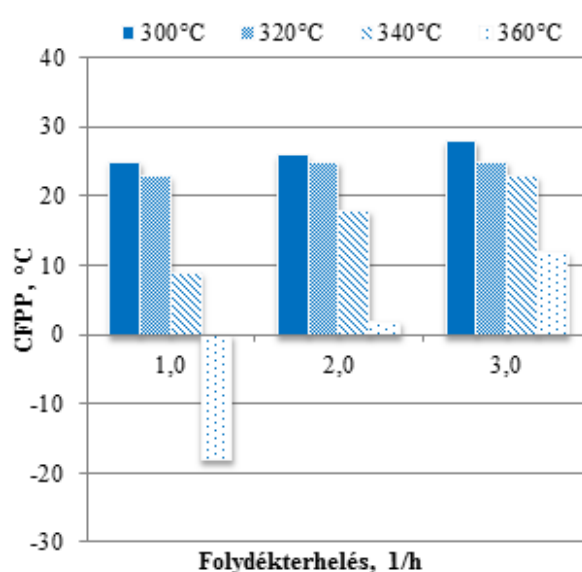


90. ábra Termékszerkezet változása a műveleti paraméterek függvényében
(nyomás: 40 bar, LHSV: 1,0 h⁻¹)

Az alkalmazott hőmérséklet növelésével a CFPP értéke minden nyomás és folyadékterhelés tartományban csökkent. A CFPP értékében a legnagyobb változást 320°C - 340°C és 340 °C - 360°C között tapasztaltam. Mind a két esetben a többszörös elágazást tartalmazó izoparaffinok mennyisége növekedett jelentős mértékben. A 300°C - 320°C között elsősorban az egyszeres elágazást tartalmazó izoparaffinok mennyisége lett nagyobb a termékelegekben, ezért ebben a hőmérséklet tartományban a CFPP értéke nem csökkent olyan mértékben, mint az előbb említett tartományokban (91. ábra és 92. ábra).

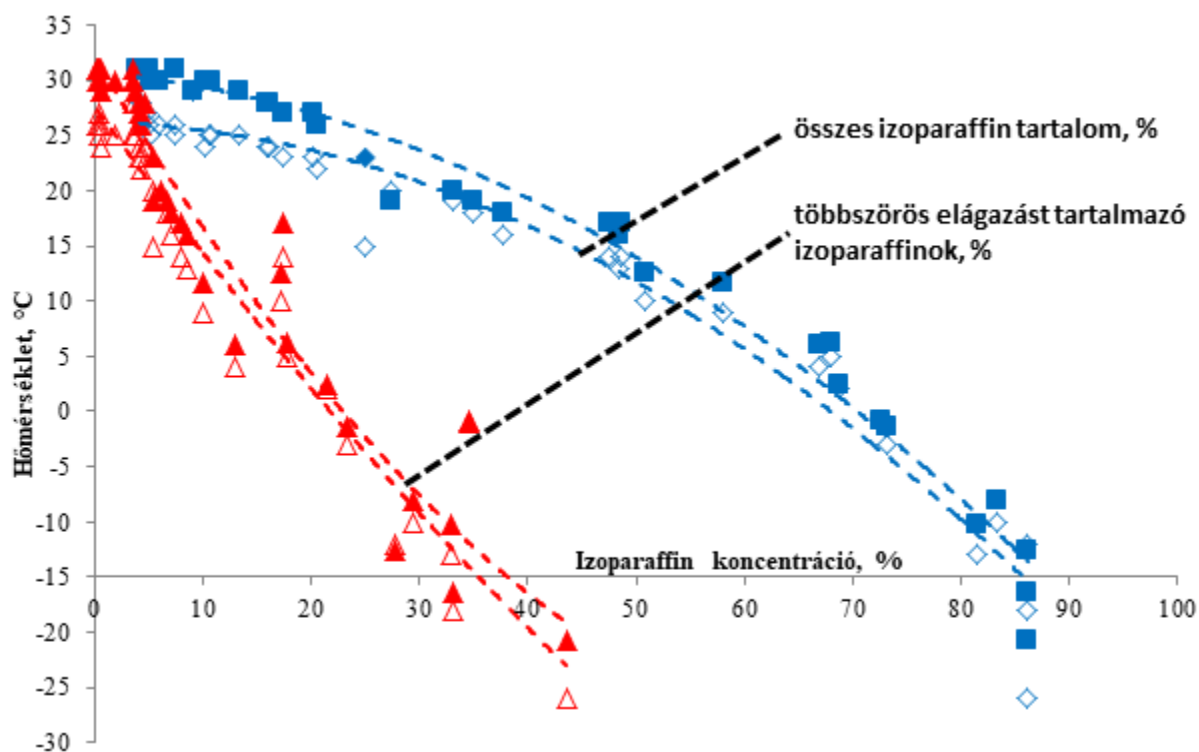


91. ábra A termékelegek CFPP értékének változása a műveleti paraméterek függvényében (LSHV: 1,0 h⁻¹, H₂/alapanyag arány: 400 Nm³/m³)



92. ábra A termékelegek CFPP értékének változása a műveleti paraméterek függvényében (nyomás: 40 bar, H₂/alapanyag arány: 400 Nm³/m³)

Az eredmények alapján megállapítottam, hogy az MSZ 590:EN:2017 szabvány mérsékelt égvöi országaira vonatkozó nyári minőségű CFPP előírásának (<+5°C) teljesíthetőségéhez legalább 70 % összes izoparaffin koncentráció szükséges, amihez az adott katalitikus rendszerben kb. 20 % többszörös elágazást tartalmazó izoparaffin tartalom párosult (93. ábra). Téli minőség esetén (<-20°C) pedig legalább 80% összes izoparaffin koncentráció szükséges; ebben az esetben kb. 40% többszörös elágazást tartalmazó izoparaffin lesz a termékelegekben. Tehát a szabványban előírt CFPP kritériumok teljesítése csak izomerizáló minőségjavítás alkalmazásával lehetséges. A többszörös elágazást tartalmazó izoparaffinok nagyobb mennyiségben történő keletkezése azonban cetánszám csökkenést okoz. Az előbb felsorolt okok miatt az izomerizáló minőségjavítás és hidegfolyás javító adalékok (MFDI) együttes alkalmazása gazdaságossági szempontból a kedvező megoldás.



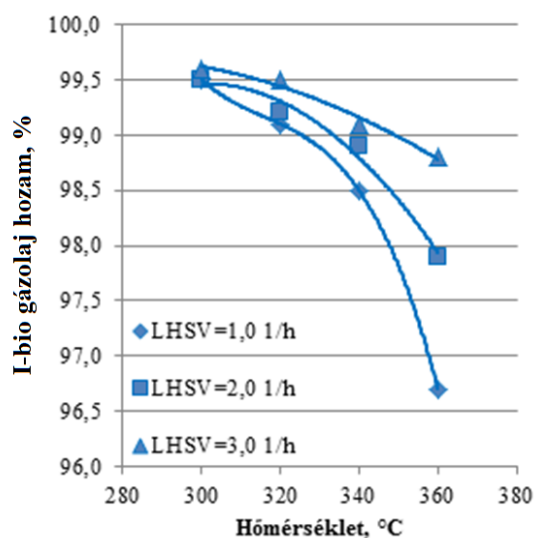
93. ábra A hidegfolyási tulajdonságok és az izoparaffin koncentráció összefüggése
(◇, △ - CFPP, ◆, ▲ - zavarosodás pont)

2.3.4.2. Használt sűtőolajból előállított bioparaffin elegy izomerizációjának vizsgálata

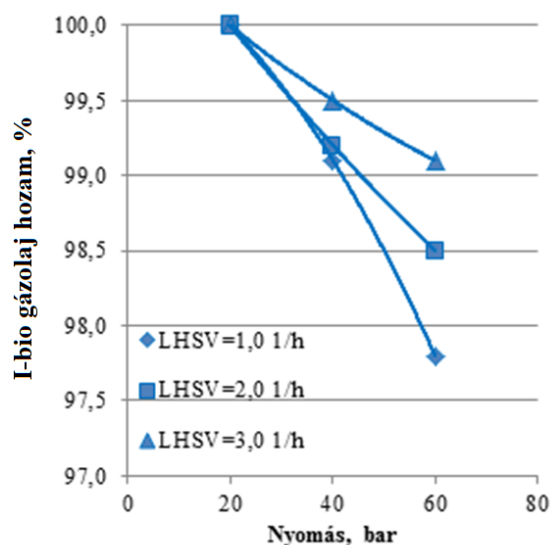
A hidroizomerizáló kísérletek alapanyaga használt sűtőolaj heterogén katalitikus hidrogénezésével előállított normál bioparaffin elegy volt (20. táblázat). A termékelegy CFPP értéke +24°C volt. Ez izomerizáló minőségjavítás nélkül gyakorlatilag nem keverhető be téli minőségű dízelgázolajokba a mérsékelt égővi országokban. Tehát feltétlen szükség van a nagy normál-paraffin tartalmú elegy izomerizáló minőségjavítására.

Az izomerizálási kísérletek során nyert termékek cseppfolyós részéből a 180°C - 360°C közötti frakciót tekintetem célterméknek (gázolaj forráspont tartomány). A vizsgált műveleti paraméter kombinációk esetén a céltermékek hozama minden esetben meghaladta a 96 %-ot (94. ábra és 95. ábra).

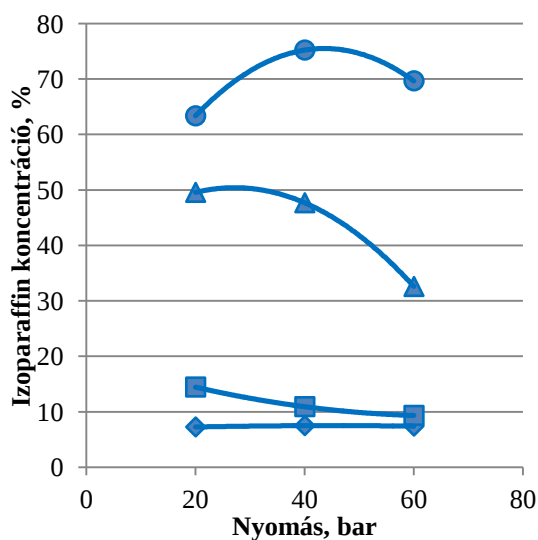
A nyert céltermékek főleg (80% - 90%) C_{17} - C_{18} szénhidrogéneket valamint a műveleti paramétereiktől függően más gázolaj forráspont tartományú [$(C_{13} - C_{16})$ és (C_{19})] szénhidrogéneket tartalmazott. A céltermékek izoparaffin tartalma a hőmérséklet növelésének hatására lényegesen nagyobb lett (96. ábra - 97. ábra). Ennek értéke 360°C-ig jelentősen növekedett, majd e felett csökkeni kezdett. Ennek oka részben az izomerizáló reakciók exoterm hőszínezete miatt fellépő termodinamikai gátlás, részben pedig a krakkoló reakciók előtérbe kerülése.



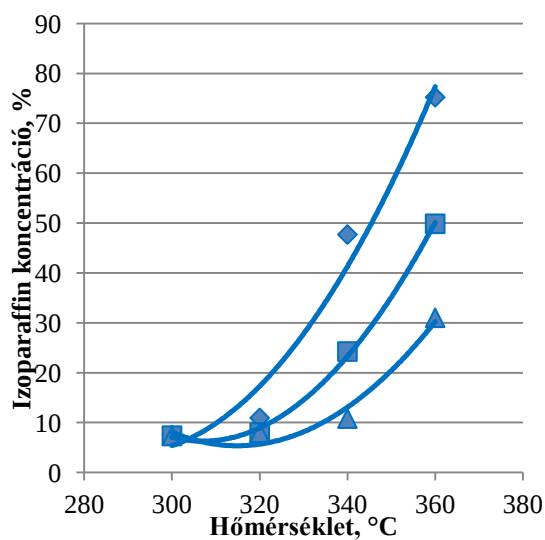
94. ábra A i-biogázolaj hozam változása a műveleti paraméterek függvényében (p: 40 bar)



95. ábra A i-biogázolaj hozam változása a műveleti paraméterek függvényében (T: 340 °C)



96. ábra A célfrakció izoparaffin tartalmának változása a műveleti paraméterek függvényében
LHSV: 1,0 h⁻¹
(◆ 300 °C, ■ 320 °C, ▲ 340 °C, ● 360 °C)

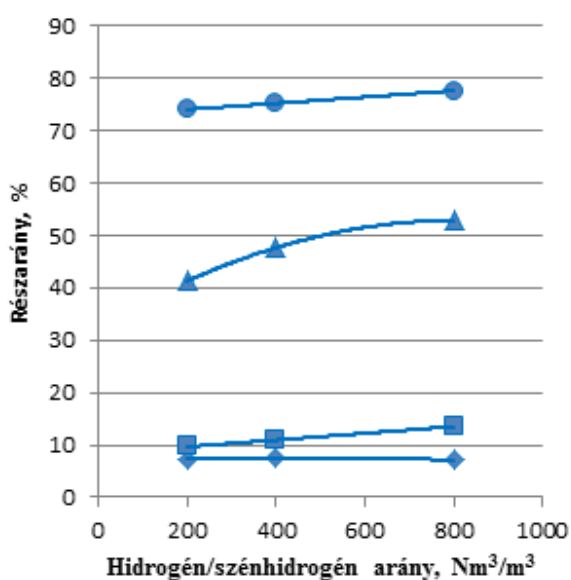


97. ábra A célfrakció izoparaffin tartalmának változása a műveleti paraméterek függvényében
P: 40 bar
(◆ 1,0 h⁻¹, ■ 2,0 h⁻¹, ▲ 3,0 h⁻¹)

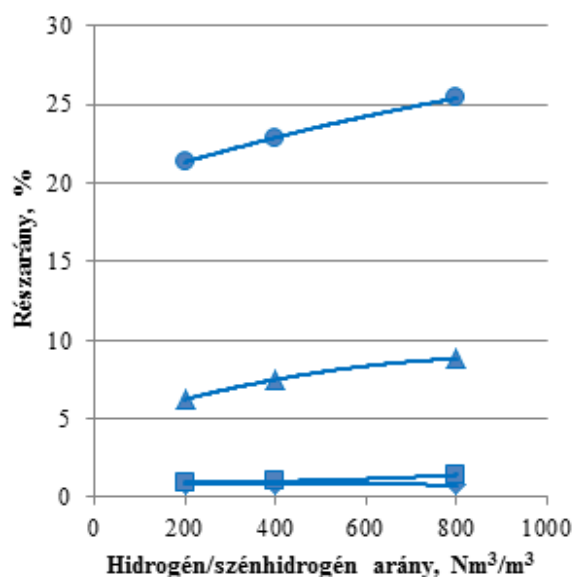
A hidrogén / szénhidrogén arány növelésével mind az izoparaffinok, mind pedig a többszörös elágazást tartalmazó izoparaffinok mennyisége nagyobb volt. Ennek magyarázata, hogy nagyobb hidrogén / szénhidrogén arány esetén, a katalizátor felületén nagyobb mennyiségben állnak rendelkezésre az izomerizáló reakció sorozatot elindító H⁺ ágensek.

Ennek megfelelően érdemes a hidrogén / szénhidrogén arányt egy jól megválasztott értéken tartani, ahol még az izoparaffin hozam elfogadható, a katalizátor koksizálódása elkerülhető, valamint a többszörös elágazó izoparaffin mennyisége sem túlságosan nagy. A kísérleti eredmények alapján ennek értéke $400 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$ (98. ábra).

Megközelítőleg 340°C -ig főleg egyszeres elágazású izoparaffinok keletkeztek, melyek döntő hányada mono-metil-paraffin volt. Ezek fagyáspontja a normál paraffinokénál jóval alacsonyabb és cetánszámuk is még kellően nagy. A Pt/SAPO-11 izomerizáló katalizátor esetében a pórusméret miatti sztérikus gátlás következtében csak nagyon kis részarányban képződtek egy szénatomnál hosszabb alkiláncot tartalmazó izomerek. 340°C felett már jelentős mennyiségben keletkeztek többszörös elágazású izoparaffinok (99. ábra), melyek hidegfolyási tulajdonságai kiváló ($< -20^\circ\text{C}$), de cetánszámuk már nem elég nagy ($> 30 - 45$ egység).

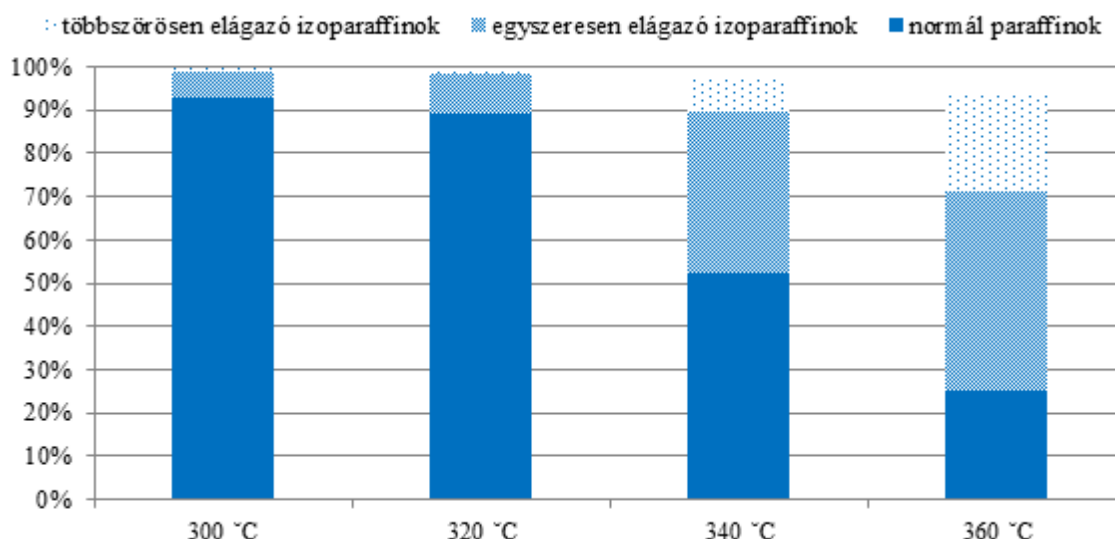


98. ábra A célfrakció izoparaffin koncentrációjának változása a műveleti paraméterek függvényében
LHSV: $1,0 \text{ h}^{-1}$, nyomás: 40bar
(◆ 300 °C, ■ 320 °C, ▲ 340 °C, ● 360 °C)



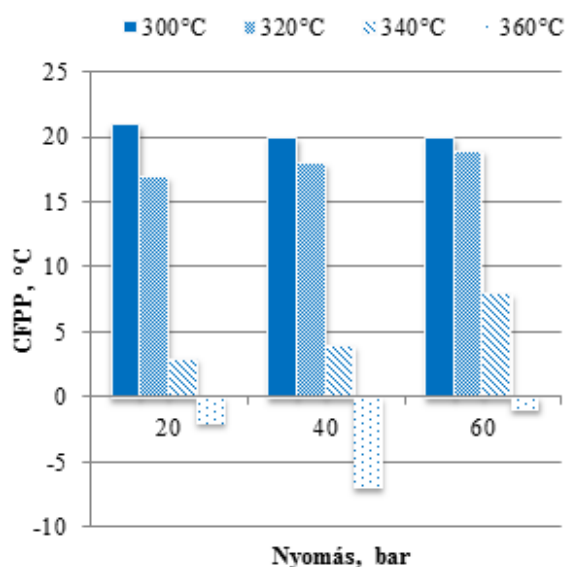
99. ábra A célfrakció többszörösen elágazó izoparaffin koncentrációjának változása a műveleti paraméterek függvényében
LHSV: $1,0 \text{ h}^{-1}$ esetén, nyomás: 40bar
(◆ 300 °C, ■ 320 °C, ▲ 340 °C, ● 360 °C)

A vizsgált paraméterek tartományában (nyomás: 40 bar, LHSV: $1,0 \text{ h}^{-1}$) $300^\circ\text{C} - 320^\circ\text{C}$ -on többszörös elágazást tartalmazó izoparaffinok csak kis mennyiségben keletkeztek; ennél magasabb hőmérsékleten ($340^\circ\text{C} - 360^\circ\text{C}$) pedig már akár 20 % többszörös elágazást tartalmazó izoparaffin is volt a termék frakcióban (100. ábra).

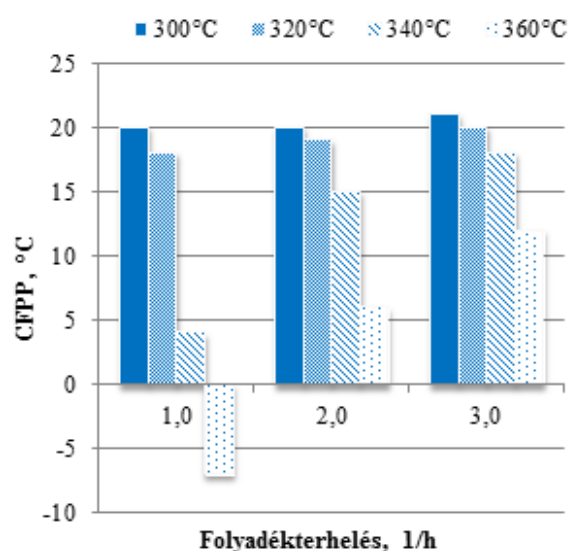


100. ábra Termékösszetétel változása a műveleti paraméterek függvényében (nyomás: 40 bar, LHSV: 1,0 h⁻¹)

A kapott termékek hidegszűrhetőségi határhőmérséklete a katalitikus átalakítás hőmérsékletének növelésével és a folyadékterhelés csökkentésével (a műveleti paraméterek szigorításával), azaz az izoparaffinok koncentrációjának növekedésével fokozatosan csökkent. A legkisebb CFPP értékek 320°C - 340°C között nyert termékek esetén volt (101. ábra és 102. ábra). Ezt az izoparaffin koncentráció ugrásszerű változása is magyarázza ebben a hőmérséklet tartományban (lásd korábbi 97.ábra).

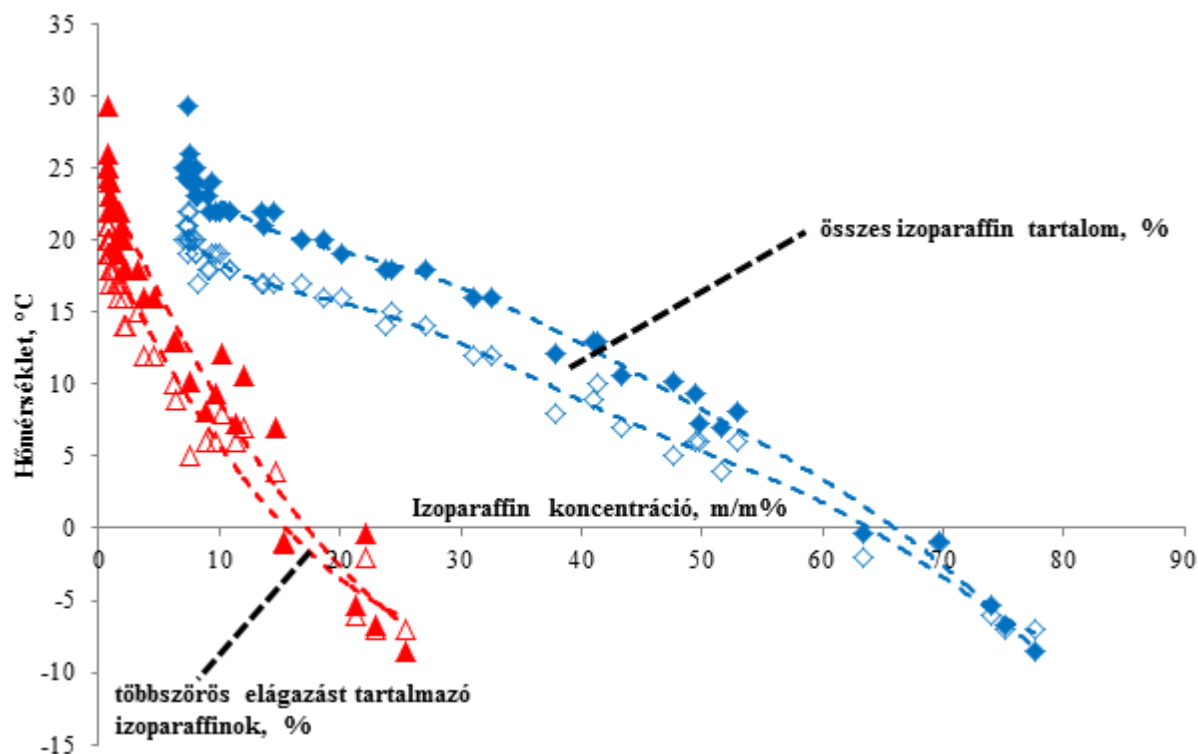


101. ábra A termékelemek CFPP értékének változása a műveleti paraméterek függvényében (LHSV: 1,0 h⁻¹, H₂/alapanyag arány: 400 Nm³/m³)



102. ábra A termékeleg CFPP értékének változása a műveleti paraméterek függvényében (nyomás: 40 bar, H₂/alapanyag arány: 400 Nm³/m³)

A CFPP és az izoparaffin koncentráció összefüggésének alakulása alapján megállapítottam, hogy a szabványban a mérsékelt égővi nyári minőségű gázolajok esetén előírt $<+5^{\circ}\text{C}$ teljesítéséhez legalább 50 % összes izoparaffin koncentráció szükséges; ehhez kis mennyiségű (kb.: 5 %), többszörös elágazást tartalmazó izoparaffin koncentráció tartozik (103. ábra). Téli minőségű gázolajokra előírt ($<-20^{\circ}\text{C}$) CFPP érték teljesítése a vizsgált paraméter kombinációknál nem volt lehetséges. Ebben az esetben mindenképpen szükséges folyásjavító (MFDI) adalék alkalmazása is.



103. ábra A hidegfolyási tulajdonságok és az izoparaffin koncentráció összefüggése
($\diamond$, $\triangle$ - CFPP, $\blacklozenge$, $\blacktriangle$ - zavarosodás pont)

Összefoglalva a katalizátor krakkoló aktivitása mérsékelt volt, az izo-biogázolaj (i-BGO) hozam meghaladta a 97 %-ot; még szigorúbb műveleti paraméter kombinációk mellett is. Az izoparaffin koncentráció magasabb hőmérsékleten (340°C - 360°C) és 40 bar nyomáson volt a legnagyobb. A többszörös elágazást tartalmazó izoparaffinok mennyisége csak 360°C -on haladta meg a 20 %-ot; egyébként 10 % alatti volt. A termékek CFPP értéke 340°C -on és 40 bar-on volt a legkisebb, -7°C . Így akár nagyobb mennyiségben is bekeverhető téli minőségű dízelgázolajokba is, megfelelő adalékolás esetén.

2.3.5. Az előállított biogázolajok motorhajtóanyagokba való bekeverhetőségének vizsgálata

A 2.3.3 fejezetben ismertetett 1000 órás tartamkísérletek keretében nagyobb mennyiségű bioparaffin elegyet állítottam elő Magyarországon begyűjtött használt sütőolajból és nagy erukasav-tartalmú repceolajból. Ezek főbb tulajdonságait a 20. táblázat tartalmazza.

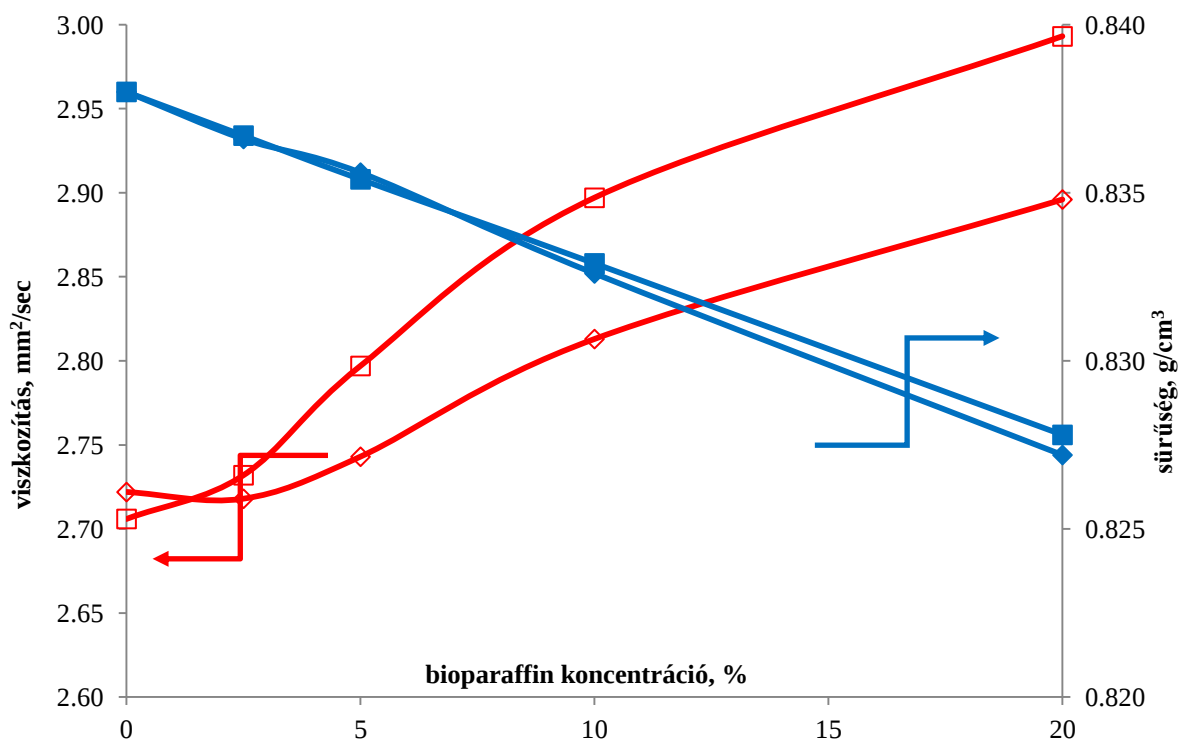
20. táblázat Az alapanyagok és a belőlük előállított n-bioparaffinok főbb tulajdonságai

Alapanyagok				Bioparaffin elegy		
Tulajdonságok	Használt sütőolaj	Nagy erukasavtartalmú repceolaj	Használt sütőolajból	Nagy erukasavtartalmú repceolajból		
Kinematikai viszkozitás, 40°C, mm ² /s	42,6	46,56	3,427	3,493		
Sűrűség (15,6°C), g/cm ³	0,9432	0,9804	0,7776	0,7923		
Zavarosodás pont,°C	9	16	26	32		
Jódszám, g I ₂ /100g	128	42	-	-		
Cetánszám	32	42	101	124		
Zsírsavösszetétel, %			Paraffin összetétel, %			
Használt sütőolaj	Nagy erukasav tartalmú repceolaj	Használt sütőolajból BPUCO	Nagy erukasav tartalmú repceolajból BPHEV			
C16:0	5,0	2,3	C ₁₄ -	0,1	C ₁₄ -	0,2
C16:1	0,1	0,1	C ₁₄	0,2	C ₁₄	0,1
C18:0	3,0	1,2	C ₁₅	2,5	C ₁₅	0
C18:1	28,0	28,8	C ₁₆	5,0	C ₁₆	2,3
C18:2	54,8	12,4	C ₁₇	36,1	C ₁₇	29,5
C18:3	0,3	8,3	C ₁₈	52,7	C ₁₈	28,8
C20:0	0,2	0	C ₁₉ +	3,5	C ₁₉	6,1
C20:1	0	4,8			C ₂₀	5,6
C22:0	0,5	0,1			C ₂₁	14,8
C22:1	0	41,8			C ₂₂	12,5
egyéb	8,1	0,2			C ₂₂ +	0,1

Az 1000 órás tartamkísérletek során előállított, normál-paraffinokban dús biogázolajok fosszilis eredetű gázolajba való bekeverhetőségének vizsgálta során megállapítottam, hogy 20% bioparaffin elegy bekeverés hatására a sűrűség 0,1 g/cm³-t csökkent. Ezt a bioparaffin elegy viszonylag alacsony sűrűsége okozta. A különböző szénatomszám tartományú bioparaffinok bekeverése esetén a sűrűség változásában egyértelmű eltérés nem volt. Ezzel ellentétben a viszkozitás BPHEV esetén nagyobb mértékben növekedett, mint BPUCO esetén (104. ábra). Ennek oka a hosszabb szénláncú szénhidrogének (paraffinok) nagyobb viszkozitása volt. 20 %-ig történő bekeverés esetén, mind a sűrűség, mind a viszkozitás az

MSZ EN 590:2017 szabványban előírt értékek között volt (sűrűség: 0,820 – 0,845 g/cm³, viszkozitás: 2,00 – 4,00 mm²/sec).

A bioparaffin elegy és fosszilis dízelgázolaj elegyek hidegfolyási tulajdonságait is vizsgáltam, (2,5 %, 5,0 %, 10 % és 20 %) különböző alapanyagból (használt sütóolaj vagy nagy erukasav-tartalmú repceolaj) előállított normál-paraffin tartalomnál. Minden esetben a CFPP érték növekedését figyeltem meg (104.ábra).

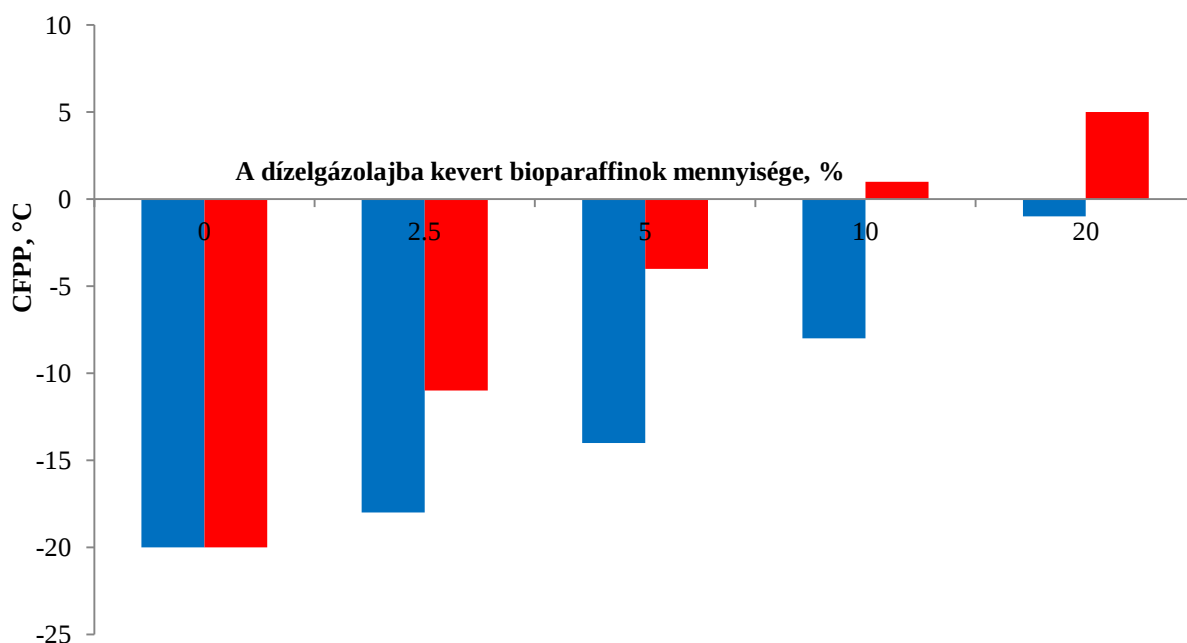


104. ábra A sűrűség és a viszkozitás változása a bioparaffin koncentráció függvényében (használt sütóolajból előállított bioparaffin elegy ♦ sűrűség, ◇ viszkozitás
Nagy erukasav tartalmú repceolajból előállított bioparaffin elegy ■ sűrűség, □ viszkozitás)

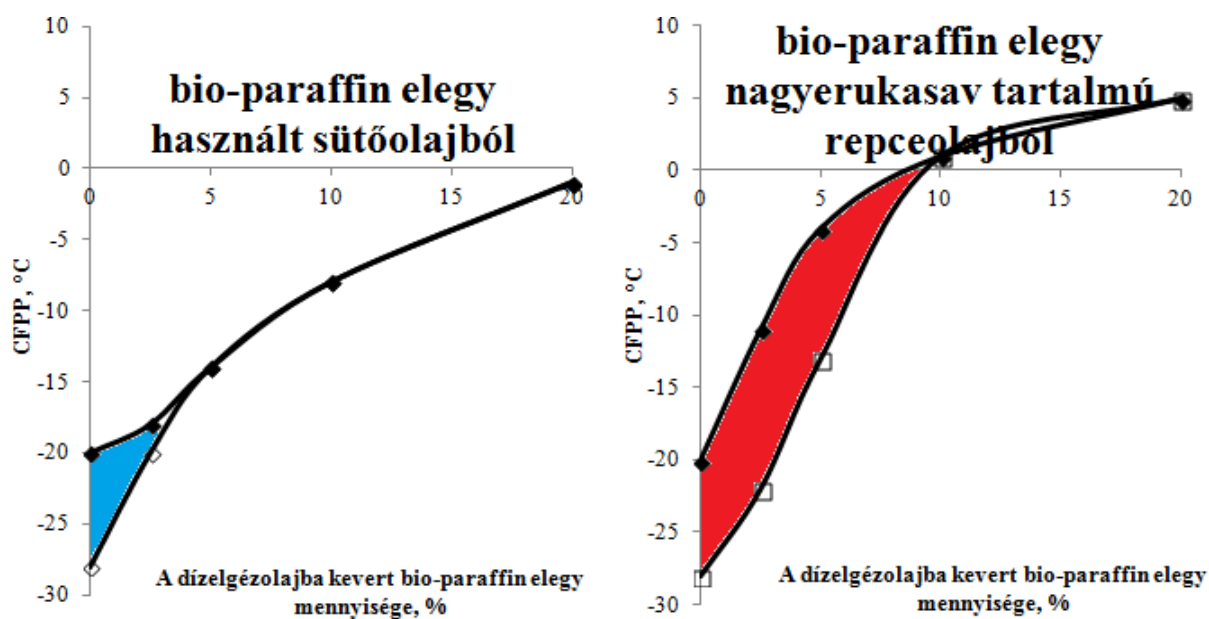
Legnagyobb mértékben a BPHEV bekeverésének hatására emelkedett az elegyek CFPP értéke (105. ábra). Ezen mérési eredmények alapján megállapítottam, hogy a nagy erukasav-tartalmú repceolajból előállított bioparaffin elegy hidegfolyási tulajdonságokra gyakorolt negatív hatása miatt izomerizáló minőségjavítás és további folyásjavító adalék felhasználása nélkül téli minőségű gázolajba nem keverhető be.

A hidegfolyási tulajdonságok javítására (előkísérletek eredményei alapján) 450 mg/kg MDFI adalékot alkalmaztam, melynek hatóanyag tartalma 30% volt. Mind BPHEV, mind BPUCO esetében elérhető az MSZ EN 590:2017 szabvány által előírt -20°C-os CFPP érték (106. ábra). Megfigyeltem, hogy BPHEV esetén a CFPP az adalék hatására nagyobb mértékben csökkent, mint BPUCO esetén. Ennek magyarázata, hogy az adalék hatására

normál-paraffinok mikrokristályok formájában váltak ki. A BPHEV esetén a kisebb normál-paraffin tartalom hatására kevesebb (immár) mikrokristályos paraffin vált ki. Ezen alapanyagokban nagyobb mennyiségben voltak jelen, alacsony fagyáspontú, többszörös elágazást tartalmazó izoparaffinok. Ezen okok magyarázzák, hogy BPHEV jobban reagált az alkalmazott MDFI adalék alkalmazására, tehát ugyanazon mennyiségű adalék esetén nagyobb CFPP csökkenést lehetett elérni.



105. ábra A CFPP változása a bioparaffin koncentrációval



106. ábra MDFI adalék alkalmazásának hatása a CFPP-re
(♦ nincs adalék, □ 450 mg/kg MDFI adalék)

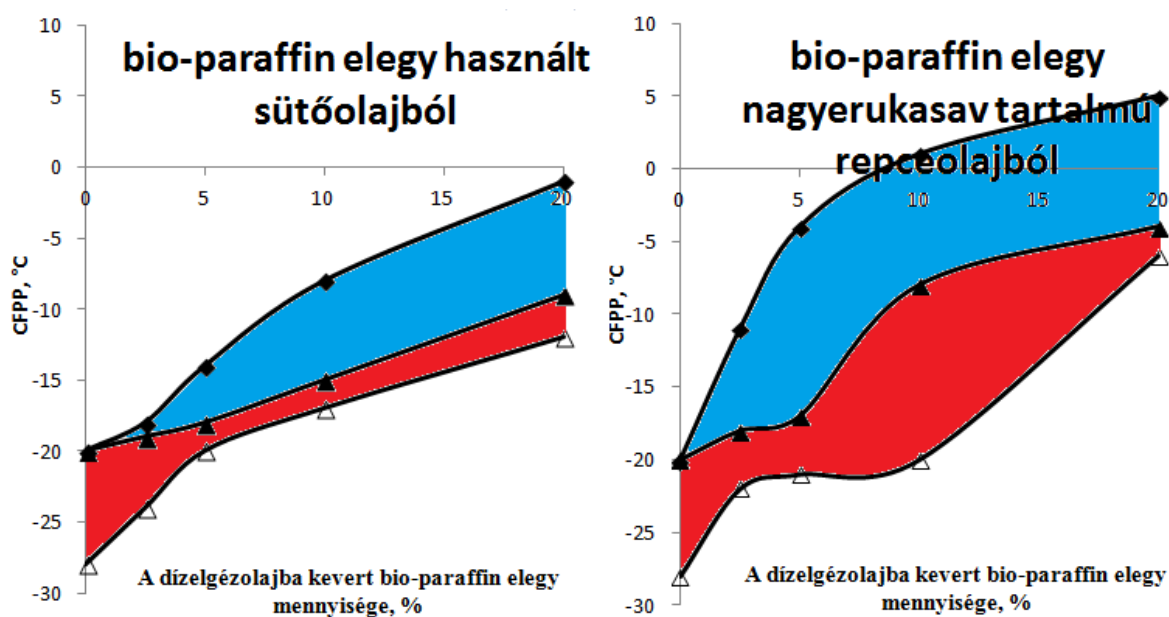
Az előállított bioparaffin és dízelgázolaj elegyek CFPP értéke adalékolással tovább hangolható / csökkenthető. Figyelembe véve ezt és az MSZ EN 590:2017 szabvány nyári minőségű gázolajokra +5°C és téli minőségű gázolajokra -20°C-os előírását adott mennyiségű bioparaffin bekeverési mennyiség mellett további adalékok felhasználásával az izoparaffin tartalom bizonyos határok között szabadon változhat, ami technológiai rugalmasságot biztosít. A bioparaffin elegy 5 %-ig történő bekeverése esetén további MDFI adalék felhasználásával 5°C - 10°C CFPP csökkenés is elérhető.

A hidroizomerizáló minőségjavítás (340°C hőmérséklet, 40 bar nyomás, 1,5 h⁻¹ folyadékterhelés, 400 Nm³/m³ H₂/alapanyag arány) esetén nyert izo-biogázolaj dízelgázolajokba való bekeverhetőségét is vizsgáltam. Az így előállított bio-keverőkomponensek főbb tulajdonságait a korábbi 20. Táblázat tartalmazza. A biogázolaj (gázolaj forráspont tartományú normál és izoparaffinok elegye) és dízelgázolaj különböző arányú elegyeinek tulajdonságait is vizsgáltam. A felhasznált biogázolajok közel azonos CFPP értékűek voltak annak ellenére, hogy szénatomszám tartományuk különböző volt. Ennek oka, hogy a nagyobb szénatomszámú normál-paraffinok könnyebben izomerizálhatóak. Ennek megfelelően azonos reakció körülmények mellett nagyobb izomerizációs hatásfok érhető el (21. táblázat).

21. táblázat Izomerizáló minőség javítással előállított bioparaffin elegyek főbb tulajdonságai

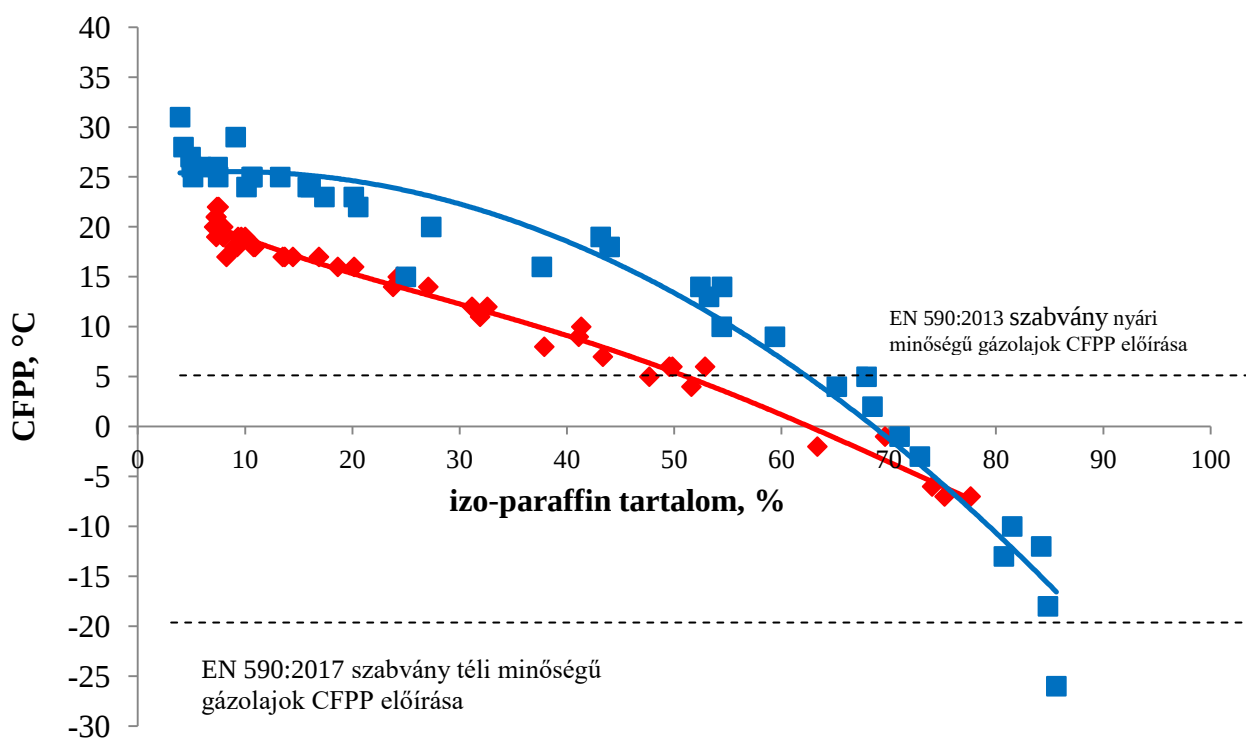
Minőségi követelmények	Használt sütőolaj IBPUCO	Nagy erukasav tartalmú repceolaj IBPHEV
Kinematikai viszkozitás, 40°C, mm²/s	3,860	3,451
Sűrűség (15°C) g/cm³	0,7867	0,7858
CFPP, °C	10	11
Izoparaffin tartalom, %	38	52
Paraffin összetétel, %		
C ₁₄ -	1,4	1,8
C ₁₄	0,4	0,4
C ₁₅	2,5	1,8
C ₁₆	6,6	4,0
C ₁₇	38,8	26,8
C ₁₈	48,8	25,0
C ₁₉	0,9	6,0
C ₂₀	0,3	8,1
C ₂₁	0,2	17,2
C ₂₂	0,1	7,9
C ₂₂ +	0	1,0

Ezen különböző minőségű keverőkomponensek felhasználása esetén 5 %-ig közel azonos CFPP értékű gázolaj keverhető. Efölött viszont IBPHEV esetében a CFPP érték erőteljesen emelkedett. Annak érdekében, hogy minél nagyobb mértékű izo-biogázolaj bekeverés esetén is teljesíthető legyen az MSZ EN 590:2017 szabvány által előírt -20°C-os CFPP érték, 450 mg/kg MDFI adalékot alkalmaztam. Ennek hatására IBPHEV esetében még 10 % esetén is teljesíthető volt az előírt -20°C-os CFPP érték. Az IBPUCO esetén azonban a CFPP érték adalék hozzáadás hatására sem csökkent olyan mértékben, hogy teljesíthető legyen -20°C-os érték (107. ábra). Ennek oka, hogy a használt sűtőolajból előállított paraffin elegy esetén kisebb volt az izomerizáló minőségjavítás után a biogázolaj izoparaffin tartalma. Ezért a nagyobb mennyiségű normál paraffinok esetén a 450 mg/kg mennyiségben alkalmazott MDFI adalék sem tudta megakadályozni a kivált paraffin kristályok agglomerizálódását, és ezáltal a CFPP érték emelkedését.



107. ábra Az izomerizáció és MDFI adalék alkalmazásának hatása a CFPP-re
(■ 'bioparaffin elegy csak hidrogénezéssel ♦ izomerizált bioparaffin elegy ◇ izomerizált bioparaffin elegy és 450 mg/kg MDFI adalék)

Megállapítottam, hogy az előállított biogázolaj (izomerizált bioparaffin elegy) CFPP értéke önmagában teljesíteni tudja az MSZ EN 590:2017 szabvány által megengedett legmagasabb értéket (+5°C). Ehhez legalább 70 % izoparaffin tartalom szükséges. Ezt szemlélteti a 108. ábra. A mérsékelt égővi nyári minőségű dízelgázolajok esetén 70 % izoparaffin tartalom elérése esetén már alkalmazható akár nagy mennyiségben, 10-20 %-ban is. Gazdaságossági szempontból meg kell fontolni nyári minőségű dízelgázolajok esetén az adalékok és izomerizáló minőségjavítás együttes alkalmazásának lehetőségét.

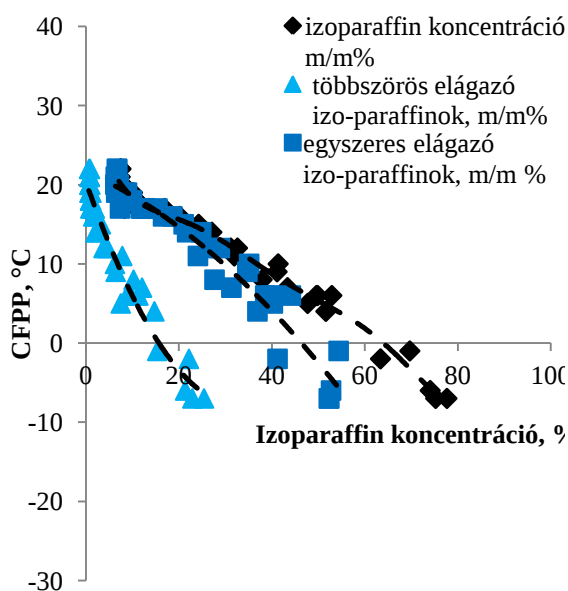


108. ábra. A hidegfolyási tulajdonságok változása az izoparaffin tartalom függvényében (◆ használt sütóolajból előállított bioparaffin elegy esetén, ■ Nagy erukasav tartalmú repceolajból előállított bioparaffin elegy esetén)

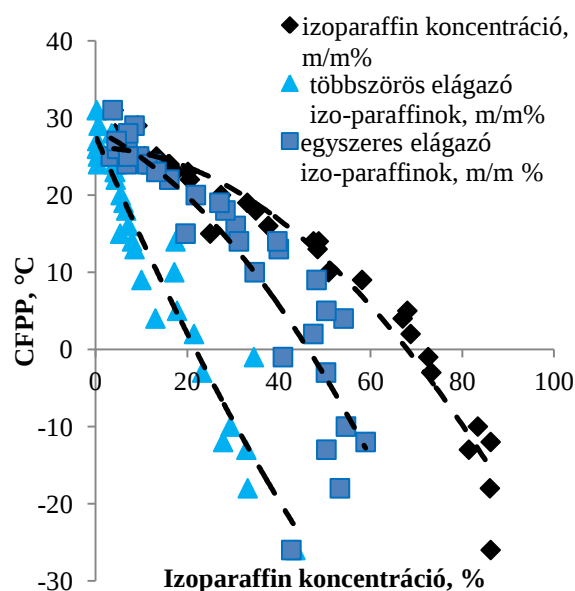
Összefoglalva megállapítottam, hogy a hidrogénezéssel előállított n-bioparaffin elegy motorhajtóanyagokba való bekeverése esetén a BPUCO alkalmazható max, 5 %-ban MDFI adalék felhasználásával. A hidrogénezéssel előállított n-biogázolaj téli minőségű gázolajba nagy mennyiségben történő bekeverése nem lehetséges, mindenképpen szükséges azok előzetes izomerizáló minőségjavítása. A hidroizomerizáló kísérletek eredményei alapján megállapítottam, hogy legalább 70 % izoparaffin tartalom szükséges ahhoz, hogy az előállított biogázolaj CFPP értéke teljesítse az MSZ EN 590:2017 szabvány mérsékelt égővi nyári minőségi előírását. Ennek eléréséhez már viszonylag szigorú műveleti paraméterek alkalmazására van szükség. Ennek elkerülésére adalékok alkalmazásának lehetőségét is tanulmányoztam. Vizsgáltam, hogy enyhébb műveleti paraméterek mellett előállított (magasabb CFPP értékű) izo-biogázolaj is nagy mennyiségben bekeverhető-e mérsékelt égővi téli minőségű dízelgázolajokba. Megállapítottam, hogy izomerizáció és MDFI adalék felhasználásával akár 10 % i-biogázolajat tartalmazó elegy is képes teljesíteni -20°C-os CFPP követelményt. Az MDFI adalék felhasználásával előállított izo-biogázolaj hidegfolyási tulajdonságai beállíthatóak az alkalmazott adalék mennyiségével vagy az izomerizációs minőségjavítás műveleti paramétereivel (szigorúságával). Adott CFPP előírás esetén adalékok

felhasználásával az izomerizáló lépés szigorúsága bizonyos mértékben rugalmasan változtatható. Az adalékok alkalmazásának koncentrációja és a műveleti paraméterek szigorúságának aránya gazdaságossági szempontok alapján változtatható. Izomerizáló minőségjavítás és adalékolás alkalmazásával mérsékelt égővi nyári minőségű gázolaj esetén akár 20 %, mérsékelt égővi téli minőségű gázolaj esetén 5 - 10 % i-biogázolaj is felhasználható.

Vizsgáltam az egyszeres és többszörös elágazású izoparaffinok hatását a CFPP-re. A vizsgálat elvégzéséhez Python program nyelven írt, algoritmus segítségével polinomiális illesztést végeztem, mind használt sűtőolajból, mind pedig nagy erukasav-tartalmú repceolajból előállított izoparaffin elegyek CFPP értékére. A program kódod a 8. Melléklet tartalmazza.



Ábra 109 Az izoparaffin-tartalom és a CFPP összefüggése használt sűtőolajból előállított izoparaffinok esetén



Ábra 110 Az izoparaffin-tartalom és a CFPP összefüggése nagy erukasav-tartalmú repceolajból előállított izoparaffinok esetén

A program kód a következő egyenletet m és n kitevőit határozta meg.

$$CFPP = (\text{egyszeres elágazó izoparaffinok})^m - (\text{többszörös elágazó izoparaffinok})^n + \text{konstans}$$

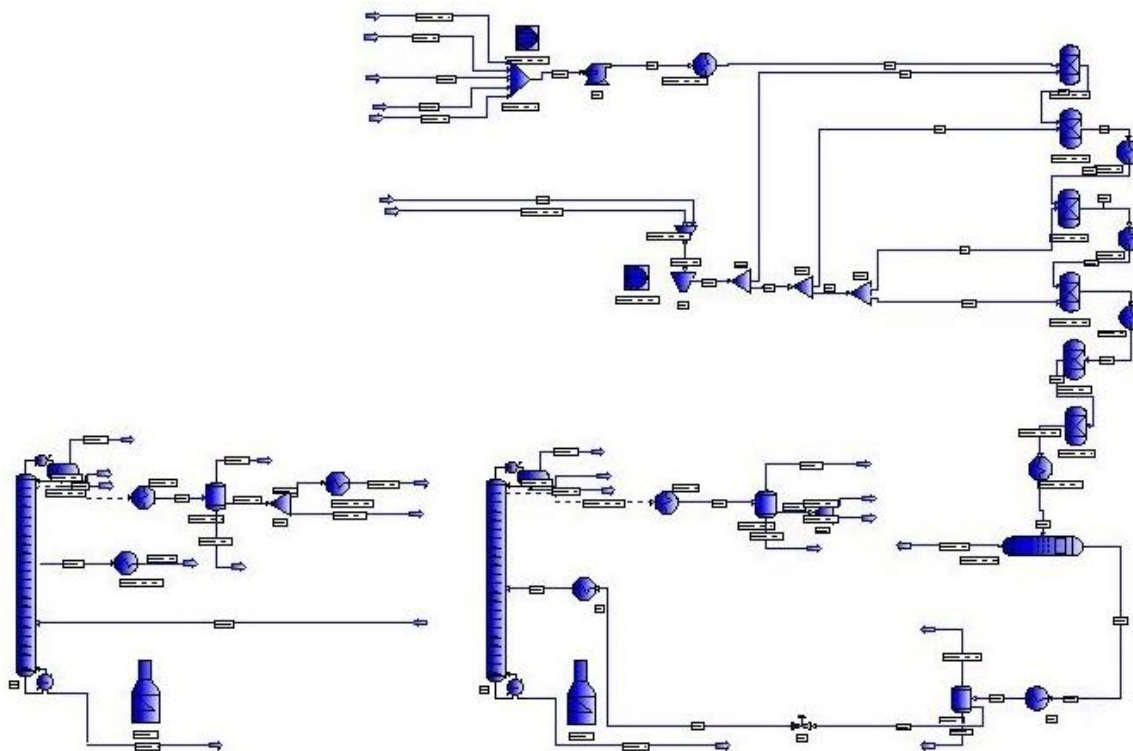
Használt sűtőolajból előállított izoparaffinok esetén az $m = -0,396161$, $n = 1,04044$ és $C = 18,759$. Nagy erukasav-tartalmú repceolajból előállított izoparaffinok esetén pedig $m = -0,238681$, $n = 1,05076$ és $C = 25,8527$. Az eredmények alapján megállapítottam, hogy az n kitevő a többszörös elágazású izoparaffin koncentráció nagyobb hatvánnyal szerepel, ezért ezek a komponensek nagyobb mértékben befolyásolják a CFPP értékét.

2.4. Biogázolaj előállításának gazdasági értékelése

Ebben a fő fejezetben a biogázolajgyártás javasolt ipari megvalósításának gazdasági elemzését mutatom be. Egy új termék esetében mindig fontos az előállítás gazdaságosságának ismerete, illetőleg annak javítási lehetőségeinek felderítése.

2.4.1. A biogázolaj gyártás megvalósításának gazdasági vizsgálata PRO II modell segítségével

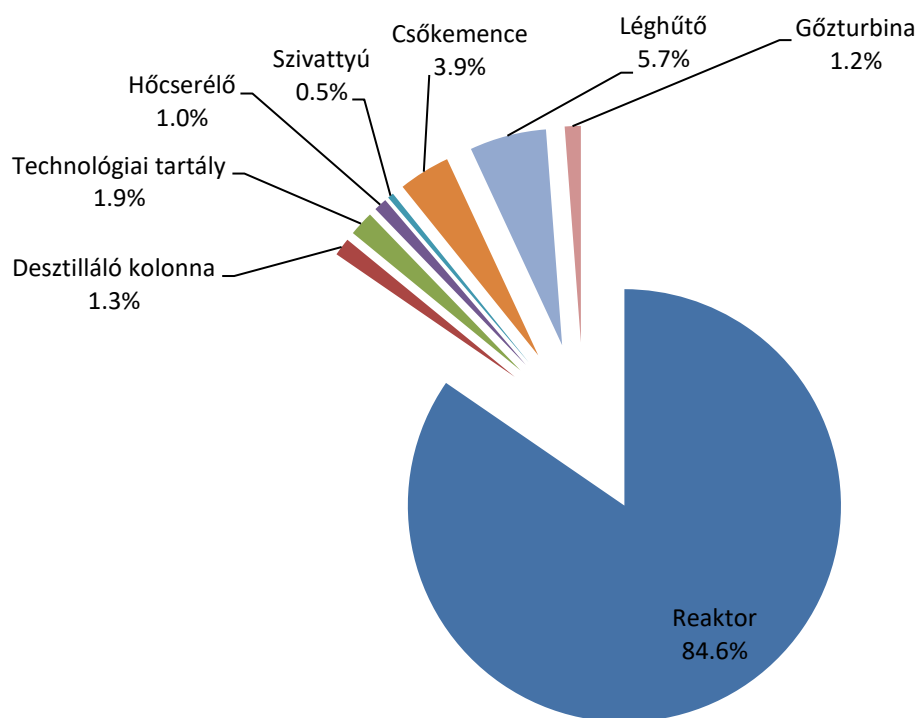
A biogázolaj gyártás ipari megvalósításának gazdasági elemzéséhez a szükséges adatokat az AVEVA PRO II segítségével számítottam. Ennek tanulmányozására egy reaktort, nagynyomású fázis szeparációt és desztillációs termékszétválasztást tartalmazó technológiai rendszert vizsgáltam amely 100000t/év természetes eredetű triglicerid feldolgozására képes, a modell PRO/II folyamatábráját a 111. ábra szemlélteti.



111. ábra Az alkalmazott PRO II szimuláció folyamat ábrája

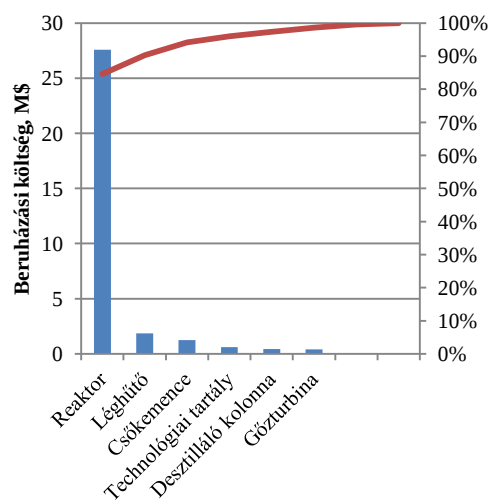
A modell építéséhez alkalmazott reaktor rendszer esetén a különböző trigliceridek katalitikus hidrogénezése során lejátszódó hidrogénező, krakkoló és izomerizáló reakciók esetén használt sűrűolaj szulfid állapotú $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ való átalakítása során kapott konverzió és szelektivitás

adatokat használtam. Ezeket laboratóriumi kísérletek során határoztam meg. A javasolt 10000t/év kapacitású biogázolaj üzem teljes becsült beruházási költsége 32,6 millió dollár, a becsült beruházási költségek megoszlását a 112. ábra szemlélteti.

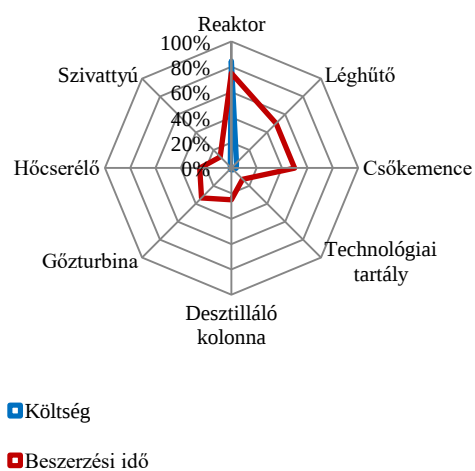


112. ábra A beruházási költségek megoszlása.

A tervezett üzemépítési időszak 3 év. Ennek megfelelően elsőként a leghosszabb szállítási idővel rendelkező egységek beruházása szükséges.



113. ábra Beruházási költségek Pareto diagramja



114. ábra A szállítási idő és beruházási költségek részaránya

Ezek alapján a hidrogénező reaktor a legnagyobb beruházási költségű egység és ezzel együtt a legnagyobb szállítási idővel is rendelkezik. Ezt követi beruházási költség tekintetében a léghűtő és a csőkemence, a műveleti egységek beruházási költségeit a 22. táblázat tartalmazza.

22. táblázat A műveleti egységek beruházási költségei

MŰVELETI EGYSÉG	TECHNOLÓGIAI NÉV	KÖLTSÉG
REAKTOR	R1	\$ 27,571,540.49
DESZT.KOL	T1	\$ 166,789.99
TARTÁLY	T1_RF_DRM	\$ 53,916.95
HŐCSERÉLŐ	T1_REBO	\$ 32,553.46
HŐCSERÉLŐ	T1_COND_WATER	\$ 8,005.86
DESZT.KOL	T2	\$ 364,558.58
TARTÁLY	T2_RF_DRM	\$ 86,074.43
HŐCSERÉLŐ	T2_REBO	\$ 8,119.35
HŐCSERÉLŐ	T2_COND_STEAM	\$ 17,992.99
HŐCSERÉLŐ	T2_COND_WATER	\$ 23,723.95
TARTÁLY	HP_SEP	\$ 464,517.08
SZIVATTYÚ	RAW_PUMP	\$ 101,389.29
SZIVATTYÚ	REC_PUMP	\$ 20,941.22
SZIVATTYÚ	WATER_PUMP	\$ 25,637.72
CSŐKEMENCE	REBO_HEATER	\$ 1,258,681.03
HŐCSERÉLŐ	REACTOR_PRE_HEATER	\$ 35,446.61
HŐCSERÉLŐ	T1_PRE_HEATER_1	\$ 35,463.21
HŐCSERÉLŐ	T1_PRE_HEATER_2	\$ 19,889.74
HŐCSERÉLŐ	REACTOR_OPUT_COOLER_WATER	\$ 42,896.27
HŐCSERÉLŐ	HVO_STEAM	\$ 22,202.63
HŐCSERÉLŐ	HVO_WATER	\$ 30,521.83
LÉGHŰTŐ	AIR COOLER	\$ 1,868,256.70
TURBINA	TURBINE	\$ 389,241.10

A teljes becsült beruházási költséget a Peters-Timmerhaus módszer alapján számítottam, pl. a csővezetékvezetés költségét, a tereprendezés, az épületek és mérnöki szolgáltatások költségét. Így a teljes beruházási költség (TCI) 168.9M\$ lett, a becsült költségeket a 23. táblázat tartalmazza.

23. táblázat A technológia főbb gazdasági mutatói

DIREKT KÖLTSÉGEK	
FŐ MŰVELETI EGYSÉGEK	\$ 32,648,360
TELEPÍTÉSI KÖLTSÉG	\$ 8,815,057
SZENZOROK, JELADÓK	\$ 5,223,738
CSŐVEZETÉKEK	\$ 14,691,762
VILLAMOSSÁGI BERENDEZÉSEK	\$ 3,264,836
ÉPÜLETEK	\$ 5,223,738
TEREPRENDEZÉS	\$ 1,632,418
SZOLGÁLTATÁSOK	\$ 16,324,180
TERÜLET	\$ 1,958,902
INDIRECT KÖLTSÉGEK	
MÉRNÖKI ENGEDÉLYEZTETÉS	\$ 9,794,508
KIVITELEZÉSI KÖLTSÉG	\$ 13,385,828
DIREKT ÉS INDIREKT KÖLTSÉGEK ÖSSZEGE	\$ 112,963,327
TECHNOLÓGIAI LICENSZ DÍJA	\$ 5,648,166
TŐKE TARTALÉK	\$ 11,296,333
FCI (FIX BERUHÁZÁSI KÖLTSÉG)	\$ 129,907,826
INDULÁSI KÖLTSÉG	\$ 12,990,782.63
FORGÓTŐKE	\$ 25,981,565.27
TCI (TELJES BERUHÁZÁSI KÖLTSÉG)	\$ 168,880,174

2.4.2. A biogázolaj gyártás költségének elemzése

A technológia alapanyag bázisa a természetes eredetű trigliceridek, mint használt sütóolaj és növényi olajok, ezek közül a legnagyobb mennyiségben alkalmazottak a repce olaj, szójaolaj és pálmaolaj. Ezek ára 480\$/mt-tól 1200\$/mt-ig terjednek [142]. Az alapanyag ára alapvetően meghatározza az adott technológia jövedelmezőségét. Ezen kívül jelentős mennyiségű hidrogén szükséges. Meglévő finomítói struktúra esetén reformáló üzemben keletkező hidrogén vagy a finomítói hidrogén gyárból érkező hidrogén használható. Ebben az esetben a SMR-gray technológiával előállított hidrogén árának 50%-ával számoltam. Integrált petrokémiai rendszer esetén vízgőzös pirolízis során keletkező hidrogén is opció lehet. Ennek a forrásnak a hátránya, hogy atmoszférikus nyomású és metánnal szennyezett. Külső hidrogén forrás esetén, a hidrogént két technológiával állítják elő, nagy mennyiségben SRM (Steam Methane Reformin) technológiával, valamint elektrolízissel. SMR technológiák esetén az 1,4€/kg – 1,6€/kg (23. táblázat), elektrolízis esetén 3,0€/kg – 3,2€/kg (24. táblázat) között változik a hidrogén ára [144].

24. táblázat Az alapanyagárak és éves alapanyag költségek

Alapanyag árak		
Alapanyag	€/kg	Éves költség
Hidrogén	1.4 – 1,6	5,6M€ - 12,8M€
Triglicerid	0.4 – 1	40,4€M – 100,9M€
Éves alapanyag költség:		46€M - 113,7M€

Működési költségek közé soroltam az elektromos áram és fűtőgáz költségét valamint a munkabért és katalizátor költségét. A működési költségeket a 25. táblázat tartalmazza. A karbantartási költség jellemzően a termelő egységek beruházási költségének 2 -10%-t tesz ki [146]; jelen esetben 2%-kal számoltam.

25. táblázat Az éves működési költségek

Működési költségek			
	€	€/t	Éves költség
Villamos éram, €/kWhr	0.123	0.15	10K€
Karbantartás, €/év	250067	32,07	2,5M€
Fűtőgáz, €/kWhr	0.04	1.40	96K€
Katalizátor, €/kg	3.5	0.09	6,1K€
Mukabér, €/fő	1800	3.77	518K€
Éves működési költség:			2,9M€

A termékek a megújuló forrásból származó motorhajtóanyag keverőkomponensek és a technológiában termelt elektromos áram. A termékek árait a 26. táblázat foglalja össze.

26. táblázat A termékárak és éves árbevételek

	Termék árak		Éves bevétel
	\$/gal	\$/mt	
Benzin	2,9	583	932,8K\$
JET	3,5	738	2,4M
Gázolaj	6,9	1489	95,3M\$
Villamos energia, \$/kWh	0,0073	-	1,8M\$
Éves működési árbevétel:			100,4M\$

A piaci adatok alapján a biogázolaj (HVO) ára 4.2-szerese 1389€/mt a fosszilis eredetű dízelgázolajénak (ULSD, ultra low sulphur diesel), ami 333\$/mt[147].

A tervezett technológia képes JET/HVO és HVO üzemmódban is működni. Jelenleg a fosszilis eredetű JET-A1 ára 568\$/mt [149,150, 151]. 2025-re JET-A1 felhasználás jelentős növekedését prognosztizálják az elemzők. Ezzel együtt a megújuló forrásból származó keverőkomponensek felhasználása is növekedni fog[150]. Megújuló forrásból származó benzin árára vonatkozóan nem álltak rendelkezésre hivatkozások, így ennek a terméknek az árát a bio-etanolból kiindulva az energia tartalommal korrigálva számoltam, 583\$/mt.

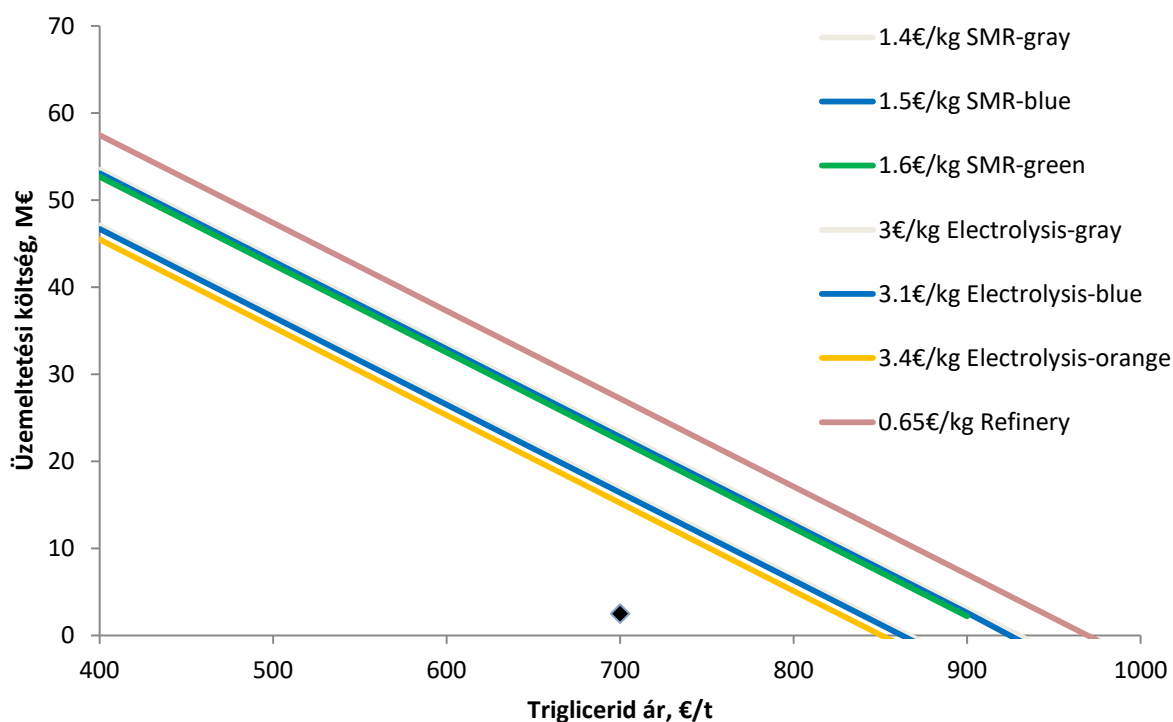
A gazdasági potenciál számításánál az alapanyagok esetében a hidrogén árát SRM-gray technológiával előállított hidrogén árával számítottam 1,4€/kg, az alkalmazott triglicerid forrás használt sütőolaj 0,7€/kg.

Az ezekből számított főbb gazdasági mutatók az alábbi táblázatban találhatóak, a megtérülési idő 7 év (27. táblázat).

27. táblázat A technológia gazdasági mutatói és a megtérülési idő

BRUTTÓ BEVÉTER	\$	21,164,366
AMORTIZÁCIÓS KÖLTSÉG	\$	6,495,391
ADÓ ALAP	\$	14,668,975
NETTÓ BEVÉTEL	\$	8,801,385
PÉNZÁRAM	\$	15,296,776
MEGTÉRÜLÉSI IDŐ		7

Elvégeztem a rendszer érzékenység vizsgálatát az alapanyagárakra vonatkozóan. A diagram egyenesei az alapanyag ár és a hozzá tartozó kritikus üzemeltetési költséget mutatják, ahol a gyártás még nyereséges, különböző hidrogén beszerzési árak mellett. Megállapítottam, hogy a rendszer érzékenyebben reagál a triglicerid alapanyag ár változására, mint a hidrogén ár változására.



115. ábra Az alapanyag árak és maximális üzemeltetési költség közötti összefüggés

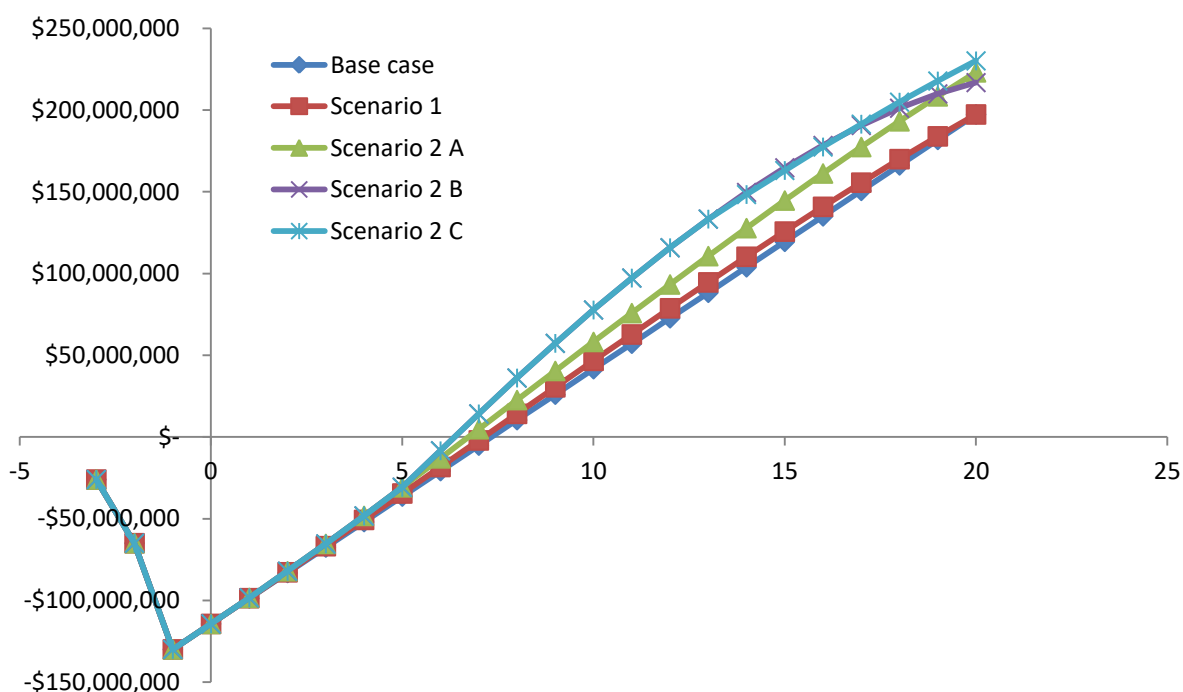
Felvázoltam különböző gazdasági scenáriókat, melyekben vizsgáltam, hogy milyen a rendszer gazdasági teljesítménye és hogyan oldhatóak meg a különböző gazdasági kihívások. A bázis eset alapján a megtérülési időt és gazdasági teljesítményt számítottam.

Az 1. Scenárió esetében figyelembe vettem az alapanyagok (hidrogén és triglicerid források) valamint az elektromos áram és földgáz árának évenkénti 5%-os emelkedését, továbbá a bérek évenkénti 3,5% növekedését. Az Microsoft Excel program csomag solver bővítmény segítségével meghatároztam az éves áremelés szintjét, hogy az amortizációs időszak végére elért gazdasági eredmény azonos legyen a bázis esetben számolttal, így a termékek árait egységesen legalább 4,135%-kal kell emelni évente.

A 2. Scenárió esetén megvizsgáltam annak lehetőségét, hogy a megújuló eredetű sugárhajtómű anyagok árának növekedésével hogyan használható ki egy ilyen pozitív piaci fordulat. Ebben az esetben egy 5 éves periódusban bekövetkező, majd a piaci igények

stabilizálódásával lecsengő jellegű árnövekedést vizsgáltam. Az első 5 évben átlagosan 18%-os növekedéssel számoltam, majd a 6. évtől fokozatosan 2 %/év szinten marad az árnövekedés. A. esetben a biogázolaj / JET termékarány változatlan így az amortizációs időszak végén 25,76M\$ extra profit érhető el. B. esetben megújuló eredetű JET árának felfutásával maximális JET kihozattal számoltam, így az amortizációs időszak végére 19,47M\$ extraprofit nyerhető.

C. esetben összehasonlítottam az A és B eset gazdasági eredményeit; ezek alapján a kedvező átállási pont, ahol az üzemmenet visszaállítható normál biogázolaj szelektivitásra a 13. év volt. Ebben az esetben 32,79M\$ extraprofit érhető el az amortizációs időszak végére.



116. ábra A kumulált cash flow diagram a vizsgált gazdasági scénáriókra

Az előzőekben definiált gazdasági modell segítségével egy feltételezett gazdasági folyamat hatását vizsgáltam. A várható piaci trendek alapján, a motorhajtóanyagok biokeverőkomponenseinek növekvő bekeverési aránya miatt, a bio-motorhajtóanyagoknak továbbra is jelentős szerepük lesz a mobilizáció energia igényének biztosításában.

3. ÖSSZEFOGLALÁS

Doktori értekezésem irodalmi részében összefoglaltam a bio-motorhajtóanyagok szükségességét és jelentőségét. Bemutattam biogázolaj előállítás lehetséges alapanyagbázisát, különös tekintettel a nem hagyományos, vagyis fejlett bio-motorhajtóanyagok alapanyag bázisára. Ismertettem a javasolt katalizátorokat, mind a természetes trigliceridek oxigéneltávolítására, mind pedig az így kapott normál paraffinokban dús n-bioparaffin elegy izomerizáló minőségjavítására; részletesen tárgyaltam a trigliceridek oxigéneltávolításakor lejátszódó reakciók mechanizmusát valamint a katalitikus rendszerben végbemenő makrokinetikai folyamatokat. Továbbiakban kitértem a hidrogénezéssel előállított bioparaffin elegy izomerizáló minőségjavítási lehetőségeire, végül pedig a hidrogénezéssel előállított bioparaffin elegy izomerizációs minőségjavítása után kapott izo-biogázolaj fosszilis eredetű gázolajokba való bekeverhetőségére. Megállapítottam, hogy a rendelkezésre álló viszonylag nagyszámú közleményben kevesen foglalkoznak olyan alapanyagok és katalitikus rendszerek kutatásával, amelyek későbbi ipari bevezetésre is alkalmasak.

Ennek megfelelően kutató-fejlesztő munkám célkitűzése olyan alapanyag bázis(ok) feltárása volt, melyek alkalmazása gazdaságosabb, mint a hagyományos alapanyagok vagy hulladék eredetűek, és így felhasználásuk során előállított termékek fejlett bio-motorhajtóanyagokként kétszeres súllyal vehetőek figyelembe a megújuló részarány kiszámításánál. Ezen kívül célom volt az alapanyag bázis feltérképezése és elméleti számítások alapján kiválasztott, közép-európai klímán reálisan termesztethető növényekből előállított olajok teljes gyártási ciklusának végigkísérésével, továbbá annak ipari megvalósíthatóságának és fosszilis eredetű dízelgázolajokban való felhasználhatóságának vizsgálata.

Ennek megfelelően kísérleti tevékenységem három fő részre osztható; először szelektáló kísérleteket végeztem különböző alapanyagokkal és katalizátorokkal. Az eredmények alapján kiválasztott alapanyag és katalizátor ipari alkalmazhatóságát modelleztem 1000 órás tartamkísérlet keretében. Az alkalmazott műveleti paramétereket a szelektáló kísérletek eredményei alapján határoztam meg. A tartamkísérletek során előállított nagy mennyiségű magas CFPP értékű (kb. +24°C) bioparaffin elegy folyási tulajdonságainak javítására izomerizáló kísérleteket végeztem. Végül az így előállított biogázolaj fosszilis dízelgázolajokkal képzett elegyeinek főbb alkalmazástechnikai paramétereit vizsgáltam annak érdekében, hogy meghatározzam azok alkalmazási korlátait, illetve lehetőségeit.

Kísérleti tevékenységem során különböző alapanyagok katalitikus átalakításával nyert termékek motorhajtóanyag célú felhasználhatóságát vizsgáltam; ezek a következők voltak: nagy erukasav-tartalmú repceolaj (*Brassica napus*) és használt sütőolaj.

Használt sütőolaj esetén három kereskedelmi forgalomban is kapható katalizátoron végeztem kísérleteket. Ezek a következők voltak NiMo/Al₂O₃, CoMo/Al₂O₃ és NiW/Al₂O₃. A kísérleti eredmények alapján a NiMo/Al₂O₃ katalizátort választottam ki hosszú távú ipari alkalmazhatóságának vizsgálatára 1000 óra tartamkísérlet keretében. Ennek során az előkísérletekben megállapított kedvező műveleti paraméter kombinációt alkalmaztam. A kísérletek alapján bebizonyítottam, hogy NiMo/Al₂O₃ katalizátor alkalmas használt sütőolaj feldolgozására.

A nagy erukasav-tartalmú repceolaj motorhajtóanyag célú hidrogénezését vizsgáltam növelt savasságú CoMo/Al₂O₃ és kereskedelmi CoMo/Al₂O₃ katalizátor alkalmazásával; az utóbbi katalizátor alkalmazhatóságát tanulmányoztam oxid és szulfid állapotban is. A kísérleti eredmények alapján ipari alkalmazhatóság modellezésére szulfid állapotú CoMo/Al₂O₃ katalizátort választottam. E katalizátor hosszú távú alkalmazhatóságát 1000 órás tartamkísérlettel vizsgáltam. Ezek eredményei alapján bizonyítottam, hogy CoMo/Al₂O₃ alkalmas nagy erukasav-tartalmú repceolaj paraffin szénhidrogén eleggyé való átalakítására. A kapott bioparaffin elegy izoparaffin tartalma viszonylag magas, 10 % feletti volt, a katalizátor nagyobb izomerizáló aktivitásának és az alapanyagban levő C₂₁-C₂₂ normál-paraffinok nagyobb reakciókészsége miatt

Az előbb említett tartamkísérletek során előállított nagy mennyiségű, de magas CFPP értékű n-bioparaffin elegy izomerizációs minőségjavítását célirányosan módosított Pt/SAPO-11 katalizátoron tanulmányoztam. Mind a nagy erukasav-tartalmú repceolajból előállított, mind pedig a használt sütőolajból előállított n-bioparaffin elegy izomerizáló minőségjavítási kísérleteit ezen a katalizátoron folytattam le. Megállapítottam, hogy a nagy erukasav-tartalmú repceolaj esetén a C₂₁-C₂₂ paraffinok nagyobb izomerizációs hajlama miatt az összes izoparaffin tartalom és a többszörös izoparaffin tatalom is nagyobb volt. Kimutattam azt is, hogy a termékek hozama kismértékben nagyobb volt, mint használt sütőolaj esetén, ugyanis a nagyobb szénatomszámú molekulák krakkolódásával a termék forráspontja még mindig nagyobb mértékben maradt gázolaj forráspont tartományú. A használt sütőolajból előállított n-bioparaffin eleggyel enyhe körülmények között végzett izomerizációs minőségjavítás esetén a termék CFPP értéke magasabb volt. Szigorúbb körülmények alkalmazásával a nagyobb mennyiségben keletkező, többszörös elágazást tartalmazó izoparaffinok keletkezése miatt a cetánszám veszteség (csökkenés) ebben az esetben nagyobb volt.

Végül vizsgáltam az így előállított izoparaffin dús frakció dízelgázolajokban való felhasználhatóságát, mint biokeverő komponenseként. Megállapítottam, hogy a nagy erukasav-tartalmú repceolaj esetén a nagyobb többszörös elágazású izoparaffin-tartalom miatt ebből a komponensből és fosszilis gázolajból álló elegy jobban reagált MDFI adalék alkalmazására. Ennek megfelelően nagy erukasav-tartalmú repceolaj előállított izomerizált bioparaffin nagyobb mennyiség keverhető be fosszilis eredetű dízelgázoljba

Mindezek alapján megállapítottam, hogy használt sütőolaj, mint hulladék eredetű, kis ILUC-kockázatú alapanyag heterogén katalitikus hidrogénezésével és azt követő izomerizációs minőségjavításával, továbbá MDFI adalék felhasználásával téli minőségű gázolajokba is nagy mennyiségben (5% - 10 %) bekeverhető fejlett bio-motorhajtóanyag állítható elő. Ezt kétszeres súllyal lehet elszámolni a megújuló részarány megadásánál.

A nagy erukasav-tartalmú repceolaj, mint emberi fogyasztásra nem alkalmas alapanyagból heterogén katalitikus hidrogénezéssel és azt követő izomerizáló minőségjavítással kiváló bio-motorhajtóanyag keverőkomponens állítható elő. Ez MDFI adalék felhasználásával nagy mennyiségben (>10 %) bekeverhető téli minőségű dízelgázolajokba is. Előállítása során kémiai szerkezetéből eredően nagyobb hozammal és kisebb hidrogén fogyasztással dolgozható fel. Az izomerizációs minőségjavítása során szintén a nagyobb a termékek hozama, mint a hagyományos forrásból előállított bioparaffin elegyeké. Azokkal összehasonlítva –azonos körülmények között– nagyobb izoparaffin hozam érhető el. Alkalmazása során a nagyobb izoparaffin (többszörös elágazást tartalmazó izo-paraffinok is) tartalom miatt jobban reagált az MDFI adalékokra, és így nagyobb részarányba keverhető be fosszilis dízelgázolajokba.

Mind a két vizsgált alapanyag alkalmas jó minőségű gázolajok bio-keverőkomponensének előállítására fenntartható és gazdaságos módon.

4. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Ezúton mondok köszönetet Dr. Hancsók Jenő professzor Úrnak, témavezetőmnek a dolgozatomhoz kapcsolódó kísérletek, publikációs tevékenység és a dolgozatom elkészítése során nyújtott témavezetésért, szakmai segítségért és előremutató tanácsaiért.

Köszönetemet fejezem ki a MOL Ásványolaj- és Széntechnológiai Intézeti Tanszék valamennyi volt és jelenlegi dolgozójának a műszaki tevékenységben való részvételét, az analitikai vizsgálatokban nyújtott sokrétű segítségért, a kutató munka egyes gyakorlati részleteihez adott hasznos tanácsaiért.

Köszönöm a MOL NyRt. által a kísérletekhez nyújtott alapanyagokat, katalizátorokat és analitikai vizsgálatokat, továbbá az ÁMEI ZRt. által nyújtott analitikai szolgáltatásokat, amelyek révén a dolgozathoz számos hasznos eredményhez jutottam.

Köszönöm néhai Takács Ferenc és a Biogold Kft. munkáját a kísérletekben használt nagy erukasav-tartalmú repceolaj előállításáért (prézelés) és tisztításáért.

Megköszönöm a támogatást családomnak valamint köszönöm a feleségem, Orsi türelmét és támogatását.

A PhD dolgozat a Magyar Állam és az Európai Unió által támogatott TAMOP-4.2.1/B-09/1/KONV-2010-0003 projekt (A projekt címe: „Mobilitás és környezet: Járműipari, energetikai és környezeti kutatások a Közép- és Nyugat-Dunántúli Régióban”), valamint az Európai Regionális Fejlesztési Alap által támogatott GINOP-2.3.2-15-2016-00053 projekt [A projekt címe: „Molekulaszerkezetében nagy hidrogéntartalmú, cseppfolyós üzemanyagok kifejlesztése (hozzájárulás a fenntartható mobilitáshoz)”] keretében készült el.

Veszprém, 2021. Július 16.

Solymosi Péter
okleveles vegyészmérnök

This way I say thanks to Professor Dr. Jenő Hancsók my Supervisor to support during my experimental work, publication activity and preparation of my PhD dissertation; furthermore I thank his professional help and his forward-looking councils.

I express my thanks to the Institutional Department of the MOL Hydrocarbon and Coal Processing Technology all current and former employees for the participating in the shift work, help in the analytical work and for they useful councils of some part of my experimental work.

I thank to the MOL Plc. for the provided raw materials, catalysts and analytical measurements, furthermore the ÁMEI Plc. for the analytical service, which help me to obtain several useful results.

I thank the work of Ferenc Takács and the Biogold Ltd. for the preparation (pressing) and purification (filtering) the high euric acid rapeseed oil which I use in my experimental work.

I say thanks to my family as well as the patience and support of my wife Orsi.

The PhD dissertation was developed in context of TAMOP-4.2.1/B-09/1/KONV-2010-0003 projekt (Project title: „Mobilitás és környezet: Járműipari, energetikai és környezeti kutatások a Közép- és Nyugat-Dunántúli Régióban”) supported by the Hungarian Groverment and the European Union, furthermore the GINOP-2.3.2-15-2016-00053 project [Project title: „Molekulaszerkezetében nagy hidrogéntartalmú, cseppfolyós üzemanyagok kifejlesztése (hozzájárulás a fenntartható mobilitáshoz)”) supported by European Regional Development Found.

Veszprém, 2021. 16. July

Péter Solymosi
Chemical engineer (M.Sc.)

5. IRODALMI HIVATKOZÁSOK

1. EU Energy Trends to 2030, (2009)
2. J.M. Cansino, M.del Pablo-Romero, R.Roman, R.Yniguez, „Promotion of biofuel consumption in the transport sector: An EU-27 perspective”, 2012, Renewable and Sustainable Energy Reviews 16 6013–6021
3. Biofuels Research Advisory Council UE, Biofuels in the European Union, a vision for 2030 and beyond, European Commission, Luxembourg (2006)
4. Directive 2003/30/EC of the European Parliament and of the Council of 8 May 2003 on the promotion of the use of biofuels or other renewable fuels for transport, Brussels (2003).
5. Directive 2008/28/EC of the European Parliament and of the Council of 11 March 2008
6. BP Statistical Outlook, 2018, BP ltd.
7. Solymosi, P., Hancsók, J.: „Használt sütőolajok motorhajtóanyag célú hidrogénezésének vizsgálata”, Műszaki Kémiai Napok, Veszprém, 2013. április 23-25., (ISBN 978-615-5044-79-3), 160-169.
8. Solymosi, P., Hancsók, J.: „Motorfuel purpose hydrogenation of waste triglycerides”, 46th International Conference of Petroleum Processing, Bratislava, 2013. június 27., In CD Proceedings
9. Solymosi, P., Hancsók, J.: „Hulladék trigliceridek motorhajtóanyag célú hidrogénezésének vizsgálata”, „Környezetberát anyagok és technológiák” konferencia és 56. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés, Veszprém, 2013. július 1 - 3., In CD Proceedings
10. Solymosi P., Eller Z., Hancsók J.: „Motor Fuel Purpose Hydrogenation of Used Cooking Oils”, in Proceedings of 16th Conference on Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction, 2013 szeptember 29 - október 2., Rodosz, Görögország
11. Solymosi P., Eller Z., Hancsók J.: „Motor Fuel Purpose Hydrogenation of Used Cooking Oils”, Chemical Engineering Transactions, 2013, 35(2), 1351-1356.
12. Solymosi P., Varga G., Varga Z., Hancsók J.: „Gázolaj forrásponttartományú (C17-C22) bioparaffinok minőség javítása” Műszaki Kémiai Napok, Veszprém, 2014. május 14-16., (ISBN 978-963-396-010-3), 155-161.
13. Eu Energy in Figures – Statistical Pocketbook 2017, 2017, Publication office of the European Union, Luxemburg
14. EU Energy Trends to 2030, updated 2009, 2010, Publication Office of the European Union, Luxemburg
15. Solymosi, P., Varga, G., Hancsók, J., Varga, Z., Holló, A.: "Investigation of Quality Improving of Bioparaffins Obtained from Various Sources", 10th International Colloquium on Fuels , 2015, Technische Akademie Esslingen, Ostfildern (Germany), 2015. január 20-22., in Proceeding [Bartz, W. J. (editor)] (ISBN 978-3-943563-16-0), 475-488.
16. Solymosi, P., Tomasek, Sz., Holló, A., Hancsók, J.: "Advanced bio blending components for middle distillates", 19th Conference on Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction PRES'16, Prague, Czech Republic, 28-31 August 2016, Conference CD, Serial Number:0808
17. Aatola H, Larimi M, Sarjovaara T, Mikkonen S. „Hydrotreated vegetableoil (HVO) as a renewable diesel fuel: Trade-off between NOx, particulate emission, and fuel consumption of a heavy duty engine”, 2008, SAE International.
18. Mikkonen, S., “Second-generation renewable diesel offers advantages”, 2008, Hydrocarbon Processing, 87, 2, 63 - 66

19. Giovanni Sorda, Martin Banse, Claudia Kemfert, „An overview of biofuel policies across the world”, *Energy Policy* 38 (2010) 6977–6988
20. Zahira Yaakob, Masita Mohammada, Mohammad Alherbawi, Zahangir Alam, Kamaruzaman Sopian, „Overview of the production of biodiesel from Waste cooking oil”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 18(2013)184–193
21. Stella Bezergianni n, Athanasios Dimitriadis, "Comparison between different types of renewable diesel", *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 21(2013)110–116
22. Hulkkonen T, Hillamo H, Sarjovaara T, Larmi M. Experimental study of spray characteristics between hydrotreated vegetable oil (HVO) and crude oil based EN 590 diesel fuel. SAE paper 2011-24-0042; 2011.
23. Al-Sabawi M, Chen J. Hydroprocessing of biomass-derived oils and their blends with petroleum feedstocks: a review. *Energy Fuels* 2012;26:5373–99.
24. Heywood J.B. "Internal combustion engine fundamentals". Singapore: McGraw Hill; 1988.
25. Pin-Chia Chen a, Wei-Cheng Wang a, William L. Roberts a,b, Tiegang Fang, „Spray and atomization of diesel fuel and its alternatives from a single-hole injector using a common rail fuel injection system”, *Fuel* 103 (2013) 850–861
26. Duckhan Kim a, Seonghwan Kim a, Sehun Oh a, Soo-Young No, „Engine performance and emission characteristics of hydrotreated vegetable oil in light duty diesel engines”, *Fuel* 125 (2014) 36–43
27. Soo-Young No, „Application of hydrotreated vegetable oil from triglyceride based biomass to CI engines – A review”, *Fuel* 115 (2014) 88–96
28. Papula, L.: „Új piaci trendek a nemzetközi és hazai növényolajpiacon”, 2007, Az olajnövények termesztésének, feldolgozásának, felhasználásának aktuális kérdései - Szakmai Vitanap, Debrecen, 10
29. Hancsók, J., Krár, M., Magyar, Sz., Boda, L., Holló, A., Kalló, D.: „Investigation of the production of high cetane number biogasoil from pre-hydrogenated vegetable oils over Pt/HZSM-22/Al₂O₃”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2007, 101(1-2), 148-152.
30. 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.
31. 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.
32. 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.
33. 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.
34. Hancsók, J., Eller, Z.; Pölczmann, Gy.; Varga, Z.; Holló, A.; Varga, G.: “Sustainable production of bioparaffins in a crude oil refinery”, *Clean technologies and Environmental Policy*, 2014, 16(7), 1445-1454
35. Szarvas, T., Eller, Z., Kasza, T., Ollár, T., Tétényi, P., Hancsók, J.: „Radioisotopic investigation of the oleic acid-1-¹⁴C HDO reaction pathways on sulfided Mo/P/Al₂O₃ and NiW/Al₂O₃ catalysts”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 165, 245-252.,
36. Hancsók, J., Krár, M., Magyar, Sz. Boda, L., Holló, A., Kalló, D.: „Investigation of the production of high quality biogasoil 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.
37. Kovács, S., Boda, L., Leveles, L., Thernesz A., Hancsók, J.: „Catalytic hydrotreating of triglycerides for the production of bioparaffin mixture”, Chemical Engineering Transactions, 2010, 21, 1321-1326.
 38. Eller, Z., Varga, Z., Hancsók, J.: „Advanced production process of jet fuel components from technical grade coconut oil with special hydrocracking”, Fuel, 2016, 182., 713-720.
 39. MoserBR. Biodiesel production, properties, and feedstocks. In Vitro Cellular & Developmental Biology Plant 2009;45:229–66.
 40. SharmaYC, SinghB. A hybrid feedstock for a very efficient preparation of biodiesel. Fuel Processing Technology 2010;91:1267–73.
 41. Solymosi, P., Ludányi, A., Hancsók, J.: „Biogázolaj előállításának vizsgálata nem étkezési célú növényolajból”, Műszaki Kémiai Napok 2011, Veszprém, 2011. április 27-29., Kiadvány (ISBN 978-615-5044-07-6), 33-39.
 42. Solymosi, P., Kasza, T., Hancsók, J.: „Investigation of hydrogenation of conventional and high oleic acid content rapeseed or sunflower oils”, Hungarian Journal of Industrial Chemistry, Veszprém, 2011, 39(1), pp. 85-90
 43. Solymosi, P., Hancsók, J.: „Különböző eredetű trigliceridek motorhajtóanyag célú hidrogénezésének vizsgálata”, Műszaki Kémiai Napok, Veszprém, 2012. április 24-26., (ISBN 978-615-5044-54-0), 314-323.
 44. Solymosi, P., Hancsók, J.: „Triglicerid alapú bioparaffinok előállításának alapanyag kiválasztása”, „Mobilitás és környezet: járműipar, energetika és környezetvédelem” konferencia, Veszprém, 2012. július 9-11., In CD Proceedings, Abstract, 1 oldal
 45. Solymosi, P., Baladincz, P., Hancsók, J.: „Production of motor fuels by hydrogenation of seed rape oil with high eric acid content”, 19th EU Biomass Conference & Exhibition, Németország, Berlin, 2011. június 6-9., CD Proceedings, ISBN 978-88-89407-55-7, 2077-2081
 46. Solymosi, P., Kasza, T., Hancsók, J.: „Investigation Fuel Purpose Hydrogenation of Unconventional Vegetable Oils”, 20th Biomass Conference and Exhibition, 2012. június 18-22., Milánó, Olaszország, (ISBN 978-88-89407-54-7), 1928-1932.
 47. Baladincz, P., Tóth, Cs., Hancsók, J., 2010. Expanding feedstock supplies of the second generation bio-fuels of diesel-engines. Hungarian Journal of Industrial Chemistry. 38(1), 1-7.
 48. Baladincz, P., Tóth, Cs., Kovács, S., Hancsók, J., 2011. Investigation of the hydroconversion of lard and lard-gas oil mixture on PtPd/USY catalyst. Hungarian Journal of Industrial Chemistry, 39(1), 7-13
 49. Baladincz, P., Tóth, Cs., Hancsók, J., 2012. Production of diesel fuel via hydrogenation of rancid lard and gas oil mixtures. Chemical Engineering Transaction, 29(2), 1237-1242.
 50. Baladincz, P., Sági, D., Szepesi, M., Hancsók, J., 2014. Co-processing of FCC Light Cycle Oil and Waste Animal Fats with Straight Run Gas Oil Fraction. Chemical Engineering Transactions. 39(2), 1159-1164.
 51. Hancsók, J., Baladincz, P., Kasza, T., Kovács, S., Tóth, Cs., Varga, Z., „Bio gas oil production from waste lard”, Journal of Biomedicine and Biotechnology, 2011, Article ID 384184, 9 pages
 52. Baladincz, P., Hancsók, J.: "Fuel from waste animal fats", Chemical Engineering Journal, 282., 2015, 152-160.
 53. Spöttle, M., Alberici, S., Toop, G., Peters, D., Gamba, I., Ping, S., van Steen, H., Bellefleur, D., 2013. Low ILUC potential of wastes and residues for biofuels Straw, forestry residues, UCO, corn cobs, ECOFYS Netherlands B.V.

54. Atanu B. Bhattacharya a, M.G. Sajilata a, Sudha R. Tiwari b, Rekha S. Singhal, „Regeneration of thermally polymerized frying oils with adsorbents”, 2008, Food Chemistry 110, 562–570
55. Atanu B. Bhattacharya, M.G. Sajilata, Rekha S. Singhal, „Lipid profile of foods fried in thermally polymerized palm oil”, 2008, Food Chemistry 109, 808–812
56. María Daniela Juárez a, Cibele Cristina Osawa b, María Elina Acuña a, Norma Sammán a, Lireny Aparecida Guaraldo Gonçalves, „Degradation in soybean oil, sunflower oil and partially hydrogenated fats after food frying, monitored by conventional and unconventional methods”, Food Control 22 (2011) 1920e1927
57. Lin, S., Akoh, C.C., Reynolds, A.E.: „Recovery of used frying oils with adsorbent combinations: refrying and frequent oil replenishment”, 2001, Food Research International, 34, 159-166
58. David Kubicka, Jan Horáček, "Deactivation of HDS catalysts in deoxygenation of vegetable oils", Applied Catalysis A: General 394 (2011) 9–17
59. Stella Bezergianni, Aggeliki Kalogianni, "Hydrocracking of used cooking oil for biofuels production", 2009, Bioresource Technology 100, 3927–3932
60. Stella Bezergianni, Aggeliki Kalogianni, Iacovos A. Vasalos, "Hydrocracking of vacuum gas oil-vegetable oil mixtures for biofuels production", 2009, Bioresource Technology 100, 3036–3042
61. A.A. Lappas, S. Bezergianni, I.A. Vasalos, "Production of biofuels via co-processing in conventional refining processes", Catalysis Today 145 (2009) 55–62
62. Stella Bezergianni, Athanasios Dimitriadis a, Aggeliki Kalogianni a, Petros A. Pilavachi, "Hydrotreating of waste cooking oil for biodiesel production. Part I: Effect of temperature on product yields and heteroatom removal", Bioresource Technology 101 (2010) 6651–6656
63. Stella Bezergianni, Athanasios Dimitriadis, Themistoklis Sfetsas, Aggeliki Kalogianni, "Hydrotreating of waste cooking oil for biodiesel production. Part II: Effect of temperature on hydrocarbon composition", Bioresource Technology 101 (2010) 7658–7660
64. Stella Bezergianni, Aggeliki Kalogianni, Athanasios Dimitriadis, "Catalyst evaluation for waste cooking oil hydroprocessing", Fuel 93 (2012) 638–641
65. Stella Bezergianni, Athanasios Dimitriadis, Loukia P. Chrysikou, "Quality and sustainability comparison of one- vs. two-step catalytic hydroprocessing of waste cooking oil", Fuel 118 (2014) 300–307
66. Ayhan Demirbas, "Political, economic and environmental impacts of biofuels: A review", Applied Energy 86 (2009)
67. Itamar Borges Jr and Alexander M. Silva, „Probing Topological Electronic Effects in Catalysis: Thiophene Adsorption on NiMoS and CoMoS Clusters”, J. Braz. Chem. Soc., Vol. 23, No. 10, 1789-1799, 2012
68. Edward Furimsky, "Hydroprocessing challenges in biofuels production", Catalysis Today 217 (2013) 13– 56
69. David Kubicka a, Ludek Kaluz̃a, "Deoxygenation of vegetable oils over sulfided Ni, Mo and NiMo catalysts", Applied Catalysis A: General 372 (2010) 199–208
70. C. Dupont, R. Lemeur, A. Daudin, P. Raybaud, "Hydrodeoxygenation pathways catalyzed by MoS₂ and NiMoS active phases: A DFT study", Journal of Catalysis 279 (2011) 276–286
71. Peter Priecel, David Kubicka, Libor Capeka, Zdenek Bastl c, Petr Ryšánek, "The role of Ni species in the deoxygenation of rapeseed oil over NiMo- alumina catalysts", Applied Catalysis A: General 397 (2011) 127–137

72. Jan Horáček, Zdenek Tišler, Vlastimil Rubáš, David Kubicka, "HDO catalysts for triglycerides conversion into pyrolysis and isomerization feedstock", *Fuel* 121 (2014) 57–64
73. David Kubicka A Pavel Simacek A Nadezda Zilkova, "Transformation of Vegetable Oils into Hydrocarbons over Mesoporous-Alumina-Supported CoMo Catalysts", *Top Catal* (2009) 52 161–168
74. Peter Priecl, Libor Capeka, David Kubickab, Frantisek Homolab, Petr Rysánekb, Miloslav Pouzara, "The role of alumina support in the deoxygenation of rapeseed oil over NiMo–alumina catalysts", *Catalysis Today* 176 (2011) 409– 412
75. Huali Wang, Shuli Yan, Steven O. Salley, K.Y. Simon Ng, "Support effects on hydrotreating of soybean oil over NiMo carbide catalyst", *Fuel* 111 (2013) 81–87
76. Pavel Šimáček, David Kubicka, Gustav Šebor, Milan Pospíšil, "Hydroprocessed rapeseed oil as a source of hydrocarbon-based biodiesel", 2009, *Fuel* 88, 456–460
77. Pavel Šimáček, David Kubicka, Gustav Šebor , Milan Pospíšil, "Fuel properties of hydroprocessed rapeseed oil", *Fuel* 89 (2010) 611–615
78. David Kubicka, Martina Bejblova, Josef Vlk, "Conversion of Vegetable Oils into Hydrocarbons over CoMo/MCM-41 Catalysts", *Top Catal* (2010) 53 168–178
79. Yuhan Yang, Qingfa Wang, Xiangwen Zhang, Li Wang, Guozhu Li, "Hydrotreating of C18 fatty acids to hydrocarbons on sulphided NiW/SiO₂–Al₂O₃", *Fuel Processing Technology* 116 (2013) 165–174
80. Atsushi Ishihara, Naoya Fukui, Hiroyuki Nasu, Tadanori Hashimoto, „Hydrocracking of soybean oil using zeolite–alumina composite supported NiMo catalysts”, *Fuel* 134 (2014) 611–617
81. Makoto Toba, Yohko Abe, Hidetoshi Kuramochi, Masahiro Osako, T. Mochizuki, Yuji Yoshimura, "Hydrodeoxygenation of waste vegetable oil over sulfide catalysts", *Catalysis Today* 164 (2011)
82. M. Krár, S. Kovács, D. Kalló, Jenő Hancsók, "Fuel purpose hydrotreating of sunflower oil on CoMo/Al₂O₃ catalyst", *Bioresource Technology* 101 (2010) 9287–9293
83. R.K. Sharmaa, M. Ananda, B.S. Ranaa, R. Kumara, S.A. Farooquia, M.G. Sibi a, A.K. Sinha, „Jatropha-oil conversion to liquid hydrocarbon fuels using mesoporous titanasilicate supported sulfide catalysts”, *Catalysis Today* 198 (2012) 314– 320
84. R. Nava a, B. Pawelec b,*, P. Castan~o c, M.C. A´ lvarez-Galva´n b, C.V. Loricera b, J.L.G. Fierro, "Upgrading of bio-liquids on different mesoporous silica-supported CoMo catalysts", *Applied Catalysis B: Environmental* 92 (2009) 154–167
85. Pavel Šimáček ,1, David Kubic`ka b,2, Iva Kubic`ková b,2, František Homola b,2, Milan Pospíšil a,1, Josef Chudoba, "Premium quality renewable diesel fuel by hydroprocessing of sunflower oil", *Fuel* 90 (2011) 2473–2479
86. M. Ruinart de Brimont a, C. Dupont a, A. Daudin, C. Geantet b, P. Raybaud, "Deoxygenation mechanisms on Ni-promoted MoS₂ bulk catalysts: A combined experimental and theoretical study", *Journal of Catalysis* 286 (2012) 153–164
87. Jeremy G. Immer, M. Jason Kelly, H. Henry Lamb, "Catalytic reaction pathways in liquid-phase deoxygenation of C18 free fatty acids", *Applied Catalysis A: General* 375 (2010) 134–139
88. Iva Kubickova, Mathias Snare, Kari Eranen, Paivi Maki-Arvela, Dmitry Yu. Murzin, "Hydrocarbons for diesel fuel via decarboxylation of vegetable oils", 2005, *Catalysis Today* 106, 197–200
89. Bjorn Donnis A Rasmus Gottschalck Egeberg A Peder Blom A Kim Gron Knudsen, "Hydroprocessing of Bio-Oils and Oxygenates to Hydrocarbons. Understanding the Reaction Routes", *Top Catal* (2009) 52:229–240

90. Prokešová, V. Tukač, M. Zbuzek, „Hydrodynamics characteristics of HDS trickle bed test reactor”, *Procedia Engineering* 42 (2012), 885-891
91. Guy B. Marin (editor), *Advances in Chemical Engineering*, Volume 32 (1st Edition), 2007, ISBN: 9780123738998
92. G. N. da Rocha Filho, D. Brodzki, G. Djega-Mariadassou, "Formation of alkanes, alkylcycloalkanes and alkylbenzenes during the catalytic hydrocracking of vegetable oils", 1993, *Fuel* 72 (4), 543-549
93. Bambang Veriansyah a, Jae Young Han a,b, Seok Ki Kim a, Seung-Ah Hong a, Young Jun Kim a,c, Jong Sung Lim b, Young-Wong Shu c, Seong-Geun Ohc, Jaehoon Kim, "Production of renewable diesel by hydroprocessing of soybean oil: Effect of catalysts", *Fuel* 94 (2012) 578–585
94. Seok Ki Kim a, Jae Young Han a, Hong-shik Lee a, Taewoo Yuma, Yunje Kim a, Jaehoon Kim, „Production of renewable diesel via catalytic deoxygenation of natural triglycerides: Comprehensive understanding of reaction intermediates and hydrocarbons”, *Applied Energy* 116 (2014) 199–205
95. David Kubicka, Jan Horáček, Michal Setnickab, Roman Bulánek, Arnost Zukalc, Iva Kubicková, "Effect of support-active phase interactions on the catalyst activity and selectivity in deoxygenation of triglycerides", *Applied Catalysis B: Environmental* xxx (2013) xxx– xxx
96. Teodora Todorova, Roel Prins, Thomas Weber, „A density functional theory study of the hydrogenolysis and elimination reactions of C₂H₅SH on the catalytically active (100) edge of 2H-MoS₂”, 2007, *Journal of Catalysis*, 246, 109-117
97. J.A. MARTENS , P.A. JACOBSI J. WEITKAMP, “Attempts to rationalize the distribution of hydrocracked products. I qualitative description of the primary hydrocracking modes of long chain paraffins in open zeolites”, 1986, *Applied Catalysis*, 20,239-281
98. H. Deldari, „Suitable catalysts for hydroisomerization of long-chain normal paraffins”, 2005, *Applied Catalysis A: General* 293, 1–10
99. Shaofeng Gong, Ning Chen, Shinji Nakayama, Eika W. Qian, "Isomerization of n-alkanes derived from jatropha oil over bifunctional catalysts", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 370 (2013) 14– 21
100. Kasza, T., Kalló, D., Hancsók, J.: “Quality improvement of bioparaffin mixtures”, *Fuel* 120, 2014, 1-7.
101. Xidan Huang, Lijun Wang, Lingdong Kong, Quanzhi Li, „Improvement of catalytic properties of SAPO-11 molecular sieves synthesized in H₂O–CTAB–butanol system”, 2003, *Applied Catalysis A: General* 253, 461–467
102. L.B. Galperin, S.A. Bradley, T.M. Mezza, "Hydroisomerization of n-decane in the presence of sulfur Effect of metal–acid balance and metal location”, 2001, *Applied Catalysis A: General* 219, 79–88
103. Robert J. Taylor, Randall H. Petty, „Selective hydroisomerization of long chain normal paraffins”, 1994, *Applied Catalysis A: General* 119, 121-138
104. Marion C. Claude, Johan A. Martens, „Monomethyl-Branching of Long n-Alkanes in the Range from Decane to Tetracosane on Pt/H-ZSM-22 Bifunctional Catalyst”, 2000, *Journal of Catalysis* 190, 39–48
105. Marion C. Claude, Gina Vanbutsele, Johan A. Martens, „Dimethyl-Branching of Long n-Alkanes in the Range from Decane to Tetracosane on Pt/H-ZSM-22 Bifunctional Catalyst”, 2001, *Journal of Catalysis* 203, 213–231

106. Robert A. Meyers, Handbook of Petroleum Refining Processes, 2004, Third Edition, McGraw-Hill Education: New York, Chicago, San Francisco, Lisbon, London, Madrid, Mexico City, Milan, New Delhi, San Juan, Seoul, Singapore, Sydney, Toronto, ISBN: 9780071391092
107. Kwang-Cheon Park, Son-Ki Ihm, „Comparison of Pt/zeolite catalysts for n-hexadecane hydroisomerization”, 2000, Applied Catalysis A: General 203, 201–209
108. Cheng-Hui Geng, Fei Zhang, Zhi-Xian Gao, Liang-Fu Zhao, Jing-Lai Zhou, „Hydroisomerization of n-tetradecane over Pt/SAPO-11 catalyst”, 2004, Catalysis Today 93–95, 485–491
109. Yunqi Liu, Chunying Liu, Chenguang Liu, Zhijian Tian, Liwu Lin, „Sn-Modified Pt/SAPO-11 Catalysts for Selective Hydroisomerization of n-Paraffins”, 2004, Energy & Fuels, 18, 1266–1271
110. J.M. Campelo, F. Lafont, J.M. Marinas, „Hydroconversion of n-dodecane over Pt/SAPO-11 catalyst”, 1998, Applied Catalysis A: General 170, 139–144
111. Prasenjeet Ghosh, Stephen B. Jaffe, „Detailed Composition-Based Model for Predicting the Cetane Number of Diesel Fuels”, 2006, Ind. Eng. Chem. Res. 45, 346–351
112. Klaus Mollenhauer Helmut Tschoeke, „Handbook of Diesel Engines”, 2010, Springer, ISBN 978-3-540-89082-9
113. Anil K. Sinha, Subramanian Sivasanker, and Paul Ratnasamy, „Hydroisomerization of n-Alkanes over Pt-SAPO-11 and Pt-SAPO-31 Synthesized from Aqueous and Nonaqueous Media”, 1998, Ind. Eng. Chem. Res. 37, 2208–2214
114. Craig, K.W., Sorevan, W.D.: „Production of hydrocarbons with a relatively high cetane rating”, US 4,992,605, 1991. február 12
115. 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.
116. 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.
117. Savolainen, P.: „NEXBTL Process”, Lecture part I for “Bioenergy Theory and Applications”, Helsinki University of Technology, Laboratory of Applied Thermodynamics, Finnország, Helsinki, 2005. október 6.
118. Myllyoja, J., Aalto, P., Harlin, E.: „Process for the manufacture of diesel range hydrocarbons”, EP 1741767 A1, 2007. január 10.
119. Myllyoja, J., Aalto, P., Harlin, E.: „Process for the manufacture of diesel range hydrocarbons”, WO 2007/003708 A1, 2007. január 11.
120. Myllyoja, J., Aalto, P., Harlin, E.: „Process for the manufacture of diesel range hydrocarbons”, US 2007/0006523 A1, 2007. január 11.
121. Myllyoja, J., Aalto, P., Savolainen, P., Purola, V.-M., Alopaeus, V., Gronqvist, J.: „Process for the manufacture of diesel range hydrocarbons”, US 2007/0010682 A1, 2007. január 11.
122. Myllyoja, J., Aalto, P., Savolainen, P., Purola, V.-M., Alopaeus, V., Gronqvist, J.: „Process for the manufacture of diesel range hydrocarbons”, WO 2007/003709 A1, 2007. január 11.
123. BP Oil: „Process for hydrogenation of carboxylic acids and derivatives to hydrocarbons”, EP 1911734 A1, 2008. április 16.
124. Sugano, H., Iguchi, Y., Koyama, A., Iki, H., Aoki, Y.: „Gas-oil composition”, EP 2019132 A1, 2007. május 15.
125. Perego, C., Sabatino, L.M.F., Baldiraghi, F., Faraci, G.: „Process for producing hydrocarbon fractions from mixtures of biological origin”, WO 2008/058664 A1, 2008. május 22.

126. 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.
127. Abhari, R., Tomlinson, L., Havlik, P., Jannasch, N.: „Process for co-producing jet fuel and LPG from renewable sources, WO/2008/124607, 2008. október 16.
128. Abhari, R., Havlik, P.: „Hydrodeoxygenation process”, WO 2009/085686, 2009. július 9.
129. Van Heuzen, A. A., de Lang, H., Moureaux, P., Reinalda, D., Rigutto, M. S.: „Process for producing paraffinic hydrocarbons”, WO 2008/101945, 2008. augusztus 28
130. Gergely J., Forstner J., Balai M., Szirmai L., Petro J., Kovács I., Resofszki 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)
131. Thernesz, A., Boda, L., Petró, J., Leveles, L., Wáhl 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 (ügyiratszám: P0900739) sz. magyar szabadalmi bejelentés, HU P0900623 (2009.11.27), megadás dátuma: 2020.05.25.
132. Thernesz, A., Boda, L., Petró, J., Leveles, L., Wáhl 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)
133. Thernesz, A., Boda, L., Petró, J., Leveles, L., Wáhl 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 10 179 216, megadott szabadalom (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) módosítva 2016.02.05. („izobenzinre” vonatkozó megadott szabadalom; megadás dátuma: 2016.11.10.)
134. Varga, Z., Hancsók, J., Tolvaj, G., Wáhl Horváth, I., Kalló, D.: "Hydrodearomatization, Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation of Gas Oils in One Step on Pt, Pd/H-USY", Studies in Surface Science and Catalysis - Porous Materials in Environmentally Friendly Processes, 2002, 142, 587-594
135. Eller Z.; Hancsók J.; Kasza T.; Pölcsmann Gy.; Rosenbergné Mihályi M.; Szegedi Á.; Szoboszlai Zs.; Valyon J.; Varga Z.: „Katalizátor és eljárás paraffin szénhidrogének szelektív hidroizomerizálására és eljárás a katalizátor előállítására”, 2012, aktaszám: 111065-3046
136. Magín Lapuerta, Monserrat Villajos a, John R. Agudelo b, André L. Boehman, "Key properties and blending strategies of hydrotreated vegetable oil as biofuel for diesel engines", Fuel Processing Technology 92 (2011) 2406–2411
137. Magín Lapuerta, Jose Rodriguez-Fernandez, John R. Agudelo, Andre L. Boehman, "Blending scenarios for soybean oil derived biofuels with conventional diesel", biomass and bioenergy 49 (2013) 74 – 85
138. Ch. Bachelor, W. M. Meier, D.H. Olson, Atlas of Zeolite Framework Types, 2001, Elsevier, London,

139. Fuels Europe – Statistical Report, 2020
140. BP Statistical Review of World Energy, 2020
141. IEA Renewables 2020 Analysis and forecast to 2025, 2020
142. Robert Kiefel, Jannik T. Lüthje, „Conceptual Process Design: Production of Hydrotreated Vegetable Oil as an Additive for Petro-Diesel”, 2018, RWTH Aachen University, Aachen
143. Don W. Green, Marylee Z. Shouhard, „Perry's Chemical Engineers' Handbook”, 2018, McGraw-Hill
144. Machiel Mulder, Peter Perey, José L. Moraga, „Outlook for a Dutch hydrogen market”, 2019, Centre for Energy Economics Research (CEER), Groningen
145. James R. Couper, W. Roy Penney, James R. Fair, Stanley M. Walas, „Chemical Process Equipment Selection and Design”, 2021, Elsevir, ISBN: 978-0-12-396959-0
146. Donald E. Garrett, „Chemical Engineering Economics”, 1989, New York, ISBN-13: 978-94-011-6546-4
147. Kathleen Tanzy, Melissa Tan, Russ Gerry, S&P Global Platts Launches First Hydrotreated Vegetable Oil (HVO) values in Europe”, 2020, New York, S&P
148. Wei-Cheng Wang, Ling Tao, Jennifer Markham, Yanan Zhang, Eric Tan, Liaw Batan, Ethan Warner, and Mary Biddy, „Review of Biojet Fuel Conversion Technologies”, 2016, U.S. Department of Energy
149. www.iata.org, Jet Fuel Price Monitor (2021.04.03.)
150. <https://www.environmentalleader.com/>, Market for Renewable Aviation Fuel Expected to Skyrocket over Next 5 Years, (2020.04.13.)
151. www.iae.org, „Transportatin Biofuels”, (2020.04.08.)

6. MELLÉKLETEK

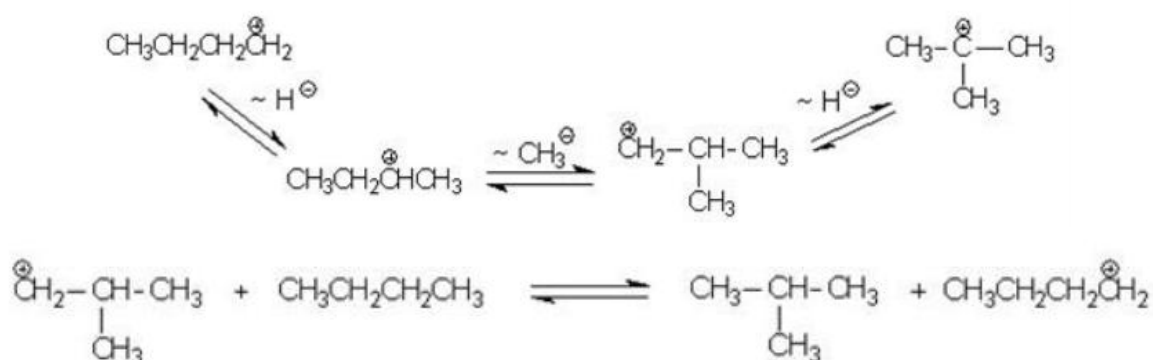
1. melléklet Hagyományos katalizátorokon végzett kísérletek összefoglalása

28. táblázat Hagyományos katalizátorokon végzett kísérletek

Hagyományos katalizátorok			Reaktor típusa	Hivatkozás
Aktív fém	Hordozó	Állapot		
CoMo	γ -Al ₂ O ₃	szulfid	folytonos	58,81
CoMo	γ -Al ₂ O ₃	oxid	folytonos	82
CoMo	MCM-41	szulfid	folytonos	73,78
CoMo	mezo-TiO ₂ /SiO ₂	szulfid	folytonos	83
CoMo	SBA-15	szulfid	folytonos	84
CoMo	SBA-16	szulfid	folytonos	84
CoMo	HMS	szulfid	folytonos	84
CoMo	DMS-1	szulfid	folytonos	84
Mo	γ -Al ₂ O ₃	szulfid	folytonos	84
NiMo	γ -Al ₂ O ₃	szulfid ⁰	folytonos	59,62,63,64,71,75,76,69,74,77,80,81,85,86,
NiMo	mezo-TiO ₂ /SiO ₂	szulfid	folytonos	83
NiMo	mezopórusos Al ₂ O ₃	szulfid	folytonos	74
NiMo	γ -Al ₂ O ₃ /USY	szulfid	folytonos	75,81
NiMo	γ -Al ₂ O ₃ /HY	szulfid	folytonos	80
NiMo	γ -Al ₂ O ₃ /zeolit	szulfid	folytonos	75,80
NiMo	γ -Al ₂ O ₃ /ZSM-5	szulfid	folytonos	80
NiW	γ -Al ₂ O ₃	szulfid	folytonos	70,81

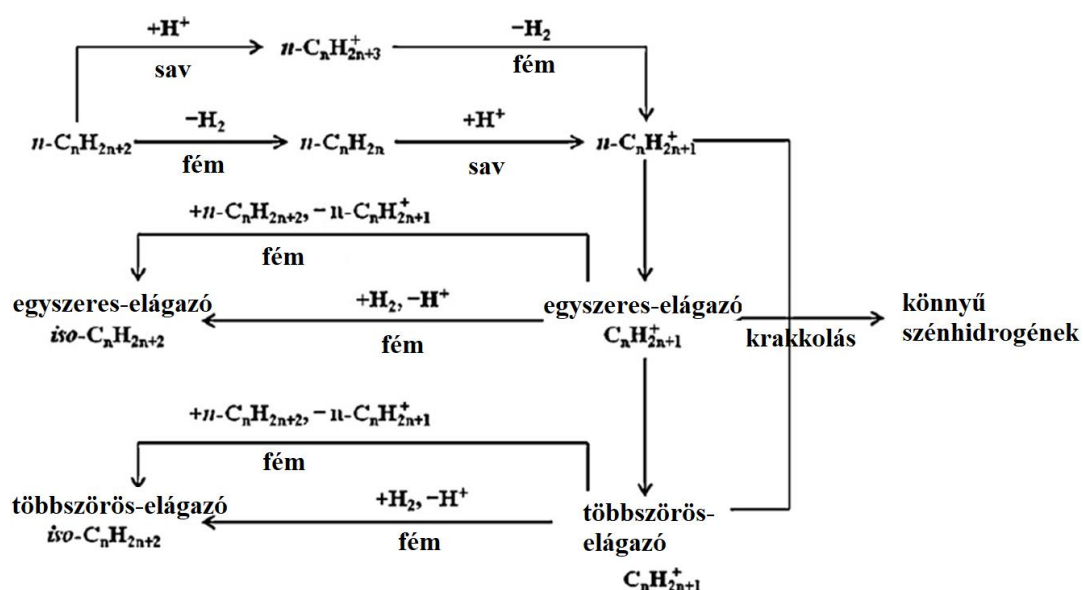
2. melléklet Normál-paraffinok izomerizációjának mechanizmusa

A normál-paraffinok izomerizációja közbenső termékeken át játszódik le, melynek során karbokation (karbéniumion) alakul ki. Katalitikus folyamat esetén a karbokation kialakulásához szükséges protont a katalizátor felületén elhelyezkedő erősen savas jellegű hidrogénatom szolgáltatja. A karbéniumionok jellemző tulajdonsága, hogy molekulán belüli hidridion vagy alkanidion (alkil-anion) vándorlással - az egyensúlyi koncentráció eléréséig - átalakulhatnak egymásba (vagyis átrendeződhetnek). A reakció mechanizmusát bután izomerizációján keresztül mutatom be (117. ábra).



117. ábra A kerbéniumion kialakulása és a vázátrendeződés

Az izomerizáció befejező lépéseként az izobutil-kation a nagy feleslegben jelenlévő telített szénhidrogénből hidridiont vonhat el, és új karbokation kialakítása (vagyis újabb reakciósorozat indítása) közben izobután formájában stabilizálódik. A láncreakció mindaddig folytatódik, amíg az izomer szénhidrogének egyensúlyi elegye ki nem alakul. A normál paraffinok izomerizációjának egyszerűsített mechanizmusát a 118. ábra mutatja.



118. ábra Normál paraffinok izomerizációjának egyszerűsített mechanizmusa

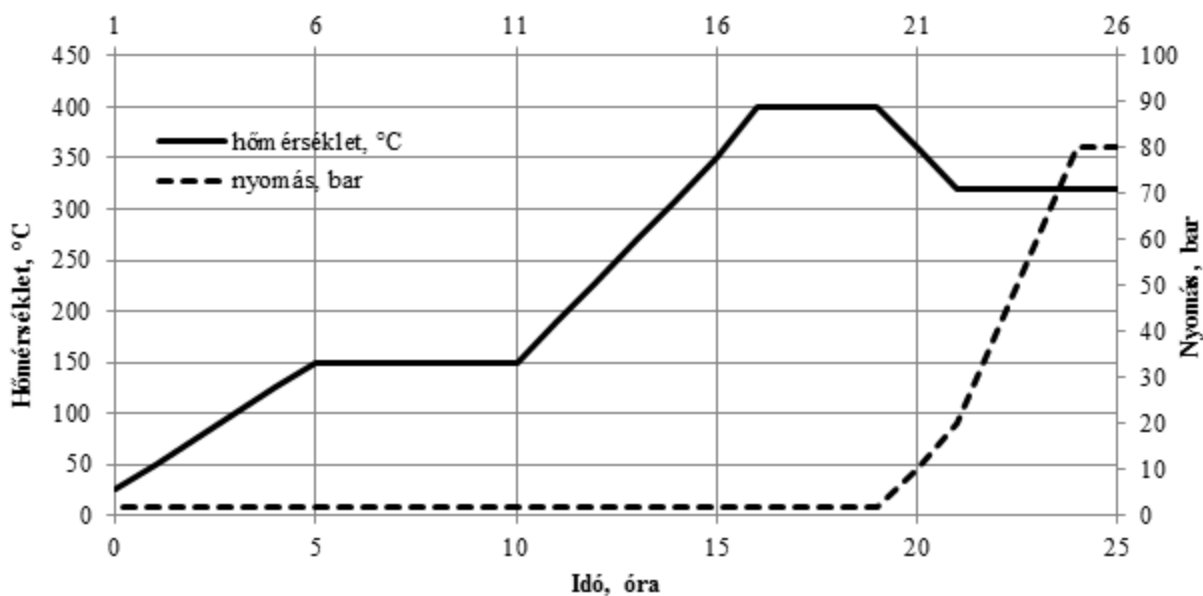
3. melléklet A kísérletek során alkalmazott katalizátorok aktiválási eljárása

Nem-szulfid állapotban alkalmazott hidrogénező katalizátorok aktiválása

A nem-szulfidált katalizátorokat hidrogén áramban készítettem elő. Ezzel eltávolítottam a katalizátor felületén és pórusaiban levő vizet, továbbá redukáltam a katalizátor fémtartalmát. Az aktiválási tervet a táblázat 29. táblázat tartalmazza és a 119. ábra szemlélteti.

29. táblázat Oxidállapotú katalizátorok aktiválási terve

	Gáz	Nyomás	Hőmérséklet,	Időtartam
1.	Hidrogén, 40 l/h	2 bar	környezeti → 150°C 25 – 30°C/óra	5 óra
2.	Hidrogén, 40 l/h	2 bar	150°C	5 óra
	Hidrogén, 40 l/h	2 bar	150°C → 400°C 25 – 30°C/óra	6 óra
3.	Hidrogén, 40 l/h	2 bar	400°C	2 óra
4.	Hidrogén, 40 l/h	2 bar	400 → 300°C	4 óra
5.	Hidrogén, 40 l/h	→80 bar	300°C	2 óra
6.	Alapanyag betáplálás indul			



119. ábra A nem-szulfidált katalizátorok aktiválásának időbeli lefutása

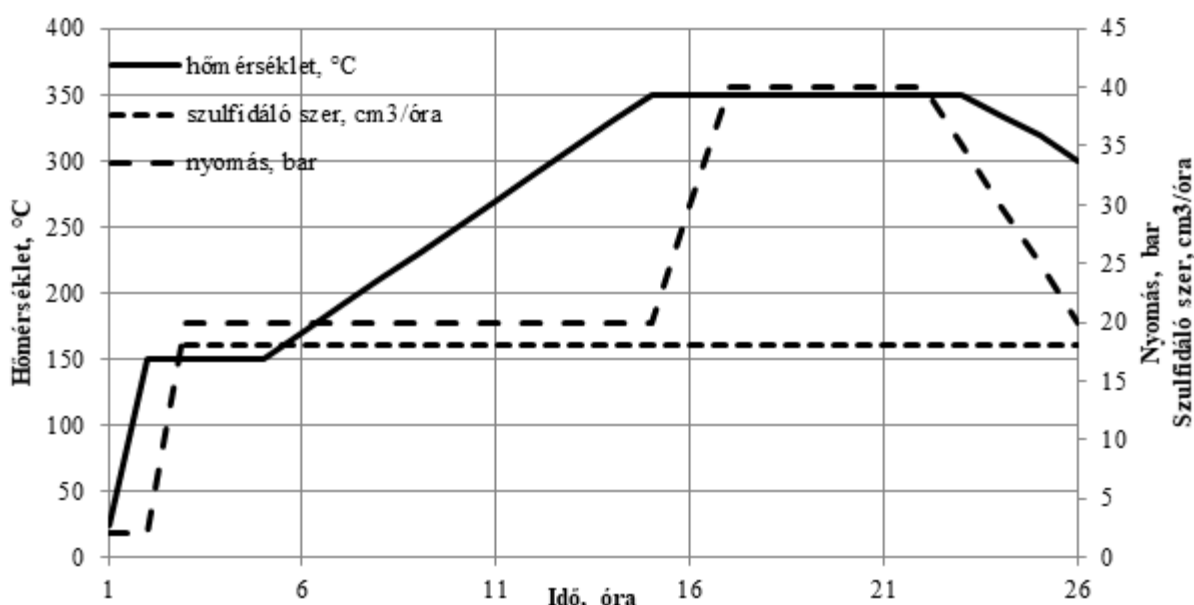
Szulfid állapotban alkalmazott hidrogénező katalizátorok aktiválása

A szulfid állapotban vizsgált katalizátorok esetén szintén elvégeztem a katalizátorok szárítását. A szulfid állapotú helyek kialakítására nagy kéntartalmú gázolaj alapanyagot használtam. Ennek kéntartalmát dimetil-diszulfiddal 2,5%-ra állítottam be. Az aktiválási tervet a táblázat 30. táblázat tartalmazza és a 120. ábra szemlélteti.

30. táblázat Szulfid állapotban alkalmazott katalizátorok aktiválási terve

	Gáz	Nyomás	Hőmérséklet,	Időtartam
1	Hidrogén, 40 l/h	2 bar	szobahőm. → 150°C 20 C/óra	6 óra
2	Hidrogén, 40 l/h	→ 20 bar	150°C	1 óra
3	Szulfidálószer betáplálás kezdete 160 cm ³ /h			
4	Hidrogén, 80 l/h	20 bar	150°C	2 óra
5	Hidrogén, 80 l/h	20 bar	150°C → 350°C ~20°C/h	min. 10 óra
6	Hidrogén, 80 l/h	40 bar	350°C, 10 bar/h	7 óra
7	Hidrogén, 80 l/h	20 bar	350°C → 300°C 15°C/h	3 óra

Alapanyag betáplálás indítása



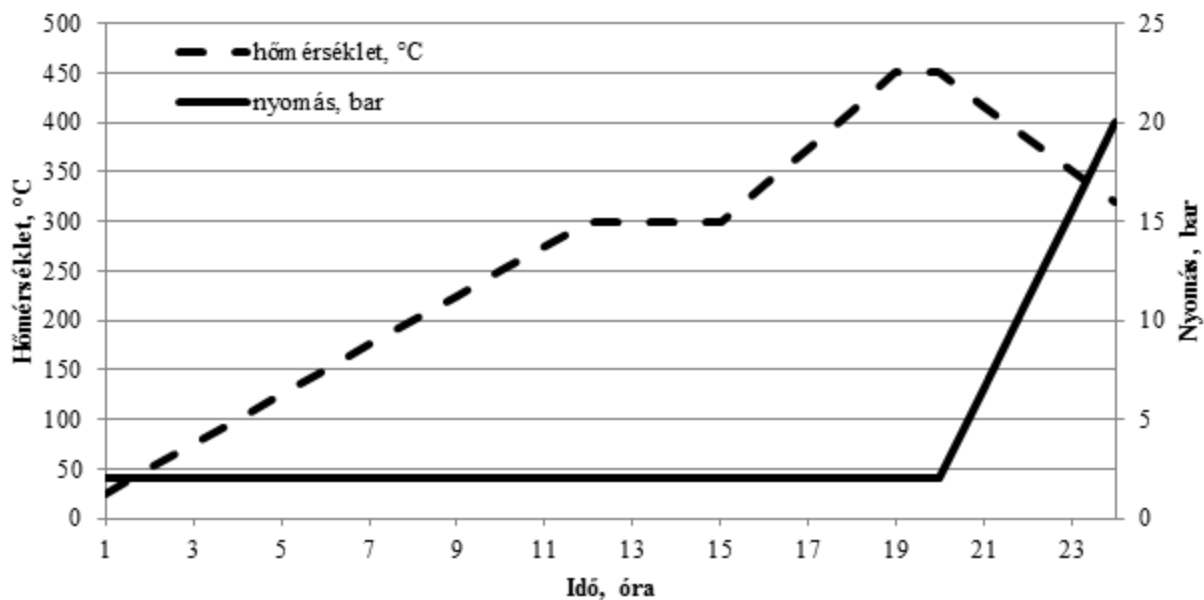
120. ábra Szulfid állapotú katalizátorok aktiválásának időbeni lefutása

A Pt-SAPO-11 katalizátor aktiválása

Az izomerizációs kísérletekben alkalmazott Pt-SAPO11 katalizátort szintén hidrogén áramban aktiváltam előzetes szárítás után. Az aktiválási módszert a 31. táblázat tartalmazza és a 121. ábra szemlélteti.

31. táblázat Az izomerizációs kísérletek során alkalmazott Pt-SAPO-11 katalizátor aktiválási módja

	Gáz	Nyomás	Hőmérséklet	Időtartam
1.	Hidrogén, 32 l/h	2 bar	környezeti → 300°C 25-30°C/óra	12 óra
2.	Hidrogén, 32 l/h	2 bar	300°C	3 óra
3	Hidrogén, 32 l/h	2 bar	450°C 35-40°C/óra	4 óra
4	Hidrogén, 32 l/h	2 bar	450°C	1 óra
3	Hidrogén, 32 l/h	2 bar → 20 bar 5 bar / óra	450°C → 320°C 35-40°C/óra	4 óra



121. ábra Pt-SAPO-11 katalizátor aktiválásának időbeni lefutása

4. melléklet Statisztikai módszerek

A statisztikai elemzések során a kísérleti adatok összehasonlítását F-próbával és T-próbával végeztem. Statisztikai vizsgálatok során két hipotézis teljesülését vizsgáljuk, H_0 alaphipotézis a két vizsgált adathalmaz között van kapcsolat, vagy statisztikai szempontból azonosak. H_1 alternatív hipotézis vagy ellen hipotézis, a két minta között nincs kapcsolat, statisztikai szempontból különböznek. Az alaphipotézis elvetjük ha $H_0 = 0$ vagyis $P < \alpha$, H_1 alternatív vagy ellen hipotézist elfogadjuk. Abban az esetben, ha $H_0 > 0$, $P > \alpha$ alaphipotézist elfogadjuk, H_1 ellenhipotézist elvetjük.

F-próba a szórásnégyzetek egyenlőségét vizsgáló eljárás, melynél a nullhipotézis, hogy két normális eloszlású mintának azonos a varianciája. Két csoport teljesítménye azonos átlag esetén is lehet különböző a két minta szórájának különbözősége miatt. Ennek eldöntésére szolgál az F-próba. Az F-próba elvégzésére a Microsoft Excel programcsomagot használtam.

Az F-Próba szintaxisa:

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i \text{ és } \bar{Y} = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m Y_i \quad (\text{egyenlet 7.})$$

$$s_x^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2 \text{ és } s_y^2 = \frac{1}{m-1} \sum_{i=1}^m (Y_i - \bar{Y})^2 \quad (\text{egyenlet 8.})$$

$$F = \frac{s_x^2}{s_y^2} \quad (\text{egyenlet 9.})$$

7. egyenlet - minta átlagának számítása
8. egyenlet – minta szórásnégyzetének számítása
9. egyenlet – variancia hányados

ahol:

X, Y – minta értékei

n,m – populáció szám

A kétmintás t-próba azt vizsgálja, hogy két külön mintában egy-egy valószínűségi változó átlagai egymástól szignifikánsan különböznek-e.

A T-Próba szintaxisa:

$$t = \frac{\bar{x} - \bar{y}}{\sqrt{(n-1)s_x^2 + (m-1)s_y^2}} \sqrt{\frac{nm(n+m-2)}{n+m}} \quad (\text{egyenlet 10})$$

x - az egyik valószínűségi változó átlaga a mintájában,

y - a másik valószínűségi változó átlaga a mintájában,

s_x - az egyik valószínűségi változó korrigált szórása,

s_y - a másik valószínűségi változó korrigált szórása,

n - az egyik minta elemszáma

m - a másik minta elemszáma

5. melléklet A biogázolaj gyártás javasolt ipari megvalósításainak összefoglalása ipari szabadalmak alapján

32. táblázat BGO előállító technológiák a világban [88]

Márkanév	Technológia fejlesztője	Ország	Megrendelő	Kapacitás, t/év	Üzemindítás éve
NexBTL*	Neste Oil	Finnország	Neste Oil	190000	2007
		Finnország	Neste Oil	190000	2009*
		Malajzia		800000	2010
		Hollandia	UFOP	800000	2011
Ecofining	UOP/ENI	Olaszország	ENI	320000	
		Portugália	GALP	320000	
		Észak-Amerika	Diamond	490000	2012
		Észak-Amerika	Green Diesel		
		Észak-Amerika		320000	2013
		Észak-Amerika	AltAir Fuels	320000	

NesteOil NexBTL technológiája

A NexBTL (BTL - Bio to liquid - Bioeredetű cseppfolyós hajtóanyag) technológia három fő részt tartalmaz: alapanyag előkezelés, hidrogénezés, izomerizáció. Az előkezelés a technológiák elengedhetetlen része; ez biztosítja a katalitikus rendszerbe betáplált alapanyag megfelelő minőségét. Hulladék vagy mezőgazdasági eredetű alapanyagok tartalmazhatnak olyan komponenseket, melyek a katalizátor aktivitás csökkenését okozzák. Jellemzően ezek a szennyezések például foszfolipidek, bázikus tulajdonságú fémek: Ca, Mg, amelyek a katalizátor savas helyeit irreverzibilisen mérgezhetik. Ezek a nyers növényolajokban nagy mennyiségben megtalálhatóak. Az alapanyag előkészítés a következő lépésekből áll: foszforsavas nyálkátlanítás, majd semlegesítés nátrium-hidroxiddal, végül mosás ioncserélt vízzel. Az előkészített, finomított alapanyag a hidrogénező egységbe kerül. Egy előhidrogénező és egy fő hidrogénező szekcióban megtörténik a trigliceridek oxigén tartalmának heterogén katalitikus eltávolítása. A katalizátor beszállító az Albemarle. Az alkalmazott katalizátor célirányosan módosított CoMo/ γ -Al₂O₃ és NiMo/ γ -Al₂O₃; a kedvező műveleti paraméterek a következők: előhidrogénező rész 150 – 250°C, 10 – 100 bar, főhidrogénező szekció 280 – 350°C, 40 – 80 bar. Az így előállított normál-paraffinokban dús elegyet izomerizálják, a hidegfolyási tulajdonságok javítás érdekében. Az izomerizáló lépés katalizátora zeolit vagy ezzel analóg hordozós nemesfém tartalmú (Pt vagy Pd) katalizátor. Az

izomerizáló lépés kedvező műveleti paraméterei: 280 – 380°C és 40 – 80 bar. A NesteOil a biogázolaj előállítás úttörője. Az álltaluk fejlesztett technológiával jelenleg közel 2 millió tonna/év kapacitással állítanak elő BGO-t a világon.

A technológia valóban széles alapanyag bázis felhasználásával képes üzemelni. A felhasznált alapanyag legnagyobb része nyers pálmaolaj több, mint 50 % részarányban. Továbbá hulladék trigliceridek, mint használt sütőolaj és olajnövények feldolgozása során keletkező melléktermékek, mint pálmaolaj zsírsav desztillátum és sztearinsav; ezek együttes mennyisége megközelítőleg 40 %. Ezen kívül még felhasználnak különböző növényolajokat, mint repceolaj, napraforgóolaj és szójaolaj, összesen 10 %-ban. Ezen felül folyamatos kutatásokat végeznek az alapanyag bázis további szélesítésére például: fafeldolgozó üzem melléktermékei, halfeldolgozó üzemi hulladék zsiradékainak feldolgozhatóságára.

UOP/ENI Ecofining technológia

Az Ecofining technológiát az UOP az ENI-vel közösen fejlesztette ki. A technológia bemutatására 2008-ban került sor az USA-ban, egy 12000 t/év kapacitású demonstrációs üzem indításával. Jelenleg jóváhagyásra vár két 320000 t/év kapacitású üzem Európában; továbbá 810000 t/év kapacitást építenek Észak-Amerikában. A technológia szintén két reaktort tartalmaz; egy hidrogénező reaktort, melyben szintén $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátoron, a trigliceridek hidrogénezését végzik el, továbbá egy izomerizáló reaktort. Az alkalmazott katalizátor lehet $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{CoW}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ és/vagy nemesfémtartalmú savas hordozójú katalizátor, mint Pt-SAPO-11, Pt-HZSM-22. A technológiához mind a hidrogénező, mind az izomerizáló részhez a katalizátorokat az UOP szállítja. A kedvező műveleti paraméterek a hidrogénező szekcióban 250 – 450°C, 30 – 50 bar, izomerizáló részben 280 -380°C, 30 – 50 bar. A hidrogén szükséglet egy részét a könnyű termékek vízgőzös reformálásából fedezik. A felhasznált alapanyagok NexBTL technológiához hasonlóak. Az alapanyag bázis fő részét ebben az esetben is a pálmaolaj teszi ki; használnak még szójaolajat, repceolajat, kamelinaolajat, jatrophaolajat, tallolajat. Ezenkívül egyéb mellékterméket és hulladék triglicerideket, mint például élelmiszeripari és fa feldolgozóiparból származó hulladék anyagokat is átalakíthatnak.

Egyéb szabadalmaztatott technológiák

Az előző technológiákon kívül még több vállalat és kutató csoport fejlesztette ki és szabadalmaztatta a saját biogázolaj gyártó technológiáját. Ezek jellemzően egy- vagy két-lépéses hidrogénező egységet használnak; az alkalmazott katalizátor valamilyen átmeneti fémtartalmú módosított $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ hordozós katalizátor. Opcionálisan tartalmaznak egy izomerizáló egységet; ennek katalizátora valamilyen nemesfémet (Pt, Pd) vagy átmeneti fémet (CoW, NiW) tartalmazó zeolit, zeolitanalóg vagy módosított $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ hordozós katalizátor. A technológiák részben hasonlóak. A fontosabb szabadalmaztatott biogázolaj gyártó technológiákat a 33. táblázatban foglaltam össze.

33 táblázat A fontosabb szabadalmaztatott biogázolaj gyártó technológiák

Fejlesztő		Műveleti paraméterek, katalizátorok				Hivatkozások	
Technológia neve		Előhidrogénezés		Főhidrogénezés		Izomerizáció	
CANMET Supercetane/Agtane			350 – 450°C 50 – 150 bar 0,5 – 1,0 h ⁻¹	CoMo/Al ₂ O ₃ NiMo/Al ₂ O ₃			114,115
						Pt-SAPO-11	
Neste Oil NexBTL	150 – 250°C	CoMo/Al ₂ O ₃	280 – 350°C	CoMo/Al ₂ O ₃	280 – 340°C	Pd-SAPO-11	116,117,118,119,120,
	10 - 100 bar	NiMo/Al ₂ O ₃	40 – 80 bar	NiMo/Al ₂ O ₃	30 – 100 bar	Pt-HZSM-22	121,122
		Ni/Al ₂ O ₃		Ni/Al ₂ O ₃		Pd-HZSM-22	
BP Oil	320 – 410°C	Pd, Pt, Ni, Ru, Cu, Co, Cr, Mo, W fémek ZrO ₂ , TiO ₂ , γ-Al ₂ O ₃ hordozón	320 – 410°C	Pd, Pt, Ni, Ru, Cu, Co, Cr, Mo, W fémek ZrO ₂ , TiO ₂ , γ-Al ₂ O ₃ hordozón	320 – 410°C	Pd, Pt, Ni, Ru, Cu, Co, Cr, Mo, W fémek ZrO ₂ , TiO ₂ , γ-Al ₂ O ₃ hordozón	123
	50 – 200 bar		50 – 200 bar		50 – 200 bar		
Nippon Oil HBD/BHD	280 – 320°C	VIB. és/vagy VIII.	280 – 320°C		280 – 320°C		
	40 – 110 bar	csoport fémei,	40 – 110 bar	VIB. és/vagy VIII.	40 – 110 bar		
	0,3 – 2,7 h ⁻¹	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ ZrO ₂ és	0,3 – 2,7 h ⁻¹	csoport fémei,	0,3 – 2,7 h ⁻¹	Pt, Pd nemesfémtartalmú	124
	300 – 1600 Nm ³ /m ³	zeolit komplex hordozón	300 – 1600 Nm ³ /m ³	Al ₂ O ₃ és SiO ₂ komplex hordozón	300 – 1600 Nm ³ /m ³	zeolit katalizátorok	
UOP / Eni Ecofining			270 – 430°C		280 – 380°C		
			30 – 50 bar	CoMo/Al ₂ O ₃	30 – 50 bar	NiW/Al ₂ O ₂ -SiO ₂	
			0,5 – 1,0 h ⁻¹	NiMo/Al ₂ O ₃	0,5 – 1,0 h ⁻¹	CoW/Al ₂ O ₃ -SiO ₂	125,126
			400 – 2000 Nm ³ /m ³	Ni/Al ₂ O ₃	200 – 1000 Nm ³ /m ³	Pt-MSA	

34 táblázat A fontosabb szabadalmaztatott biogázolaj gyártó technológiák (folytatás)

Fejlesztő		Műveleti paraméterek, katalizátorok					Hivatkozás
Technológia neve		Előhidrogénezés		Főhidrogénezés		Izomerizáció	
Sytroleum Bio-Synfining	320 – 350°C 85 – 125 bar	Mo, Cr, Fe, W, Cu, fémek Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , AlPO ₄ hordozón	290°C 85 – 125 bar	CoMo, NiMo, NiW, fémek Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , AlPO ₄ hordozón		VIII. csoport fémei, SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , fluorozott Al ₂ O ₃ , ZSM-12, -21, ferrit, SAPO-11, -31 hordozón	128,136
Shell		CoMo/Al ₂ O ₃ NiMo/Al ₂ O ₃ NiW/Al ₂ O ₃ CoW/Al ₂ O ₃	290 – 320°C 50 – 80 bar 0,5 – 3,0 h ⁻¹ 1000 – 5000 Nm ³ /m ³	VIB., VIII. csoport fémei és Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , amorf Al ₂ O ₃ - SiO ₂ , TiO ₂ hordozó	370 – 400°C 50 – 80 bar 0,5 – 3,0 h ⁻¹ 1000 – 5000 Nm ³ /m ³	NiW, amorf SiO ₂ - Al ₂ O ₃ , zeolit hordozón	129
MOL / Olajterv / Pannon Egyetem / MTA KKK	150 – 200°C 10 – 30 bar	VIII., VIB. csoportok fémei, Al ₂ O ₃ , SiO ₂ hordozón	280 – 320°C 20 – 40 bar 0,8 – 1,5 h ⁻¹ 350 – 600 Nm ³ /m ³	NiMo, CoMo, NiW, NiCoW fémek, amorf Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , Al ₂ O ₃ -SiO ₂ hordozón	300 – 360°C 30 – 100 bar 1,0 – 3,0 h ⁻¹ 250 – 500 Nm ³ /m ³	NiW/Al ₂ O ₃ Pt fém tartalmú HZSM-22, SAPO- 11, β-zeolit, SBA-15	130, 131, 132, 133, 134, 135

6. melléklet Jódszám számítása

Szénhidrogének esetén a kettőskötések mennyisége meghatározható jodometriásan az MS EN ISO 14111:2004 szabvány alapján. A vizsgálandó szénhidrogén elegyet ismert koncentrációjú jód-kloriddal reagáltatjuk feleslegben. A jód-klorid reagál a kettőskötésekkel az alábbi egyenlet szerint.



122. ábra Széndrogének kettőskötésének reakciója jód-kloriddal

A feleslegben maradt jód-kloridot KI-dal jóddá redukáljuk és nátruim-tioszulfáttal titráljuk



123. ábra jód-klorid redukciója és a redulkált jód reakciója nátrium-tioszulfáttal

Az ígykapott jódszám arányos a szénhidrogén elegy kettőskötés tartalmával

7. melléklet A gazdasági értékelés során vizsgált technológia műveleti egységeinek becsült beruházási költségei

Részletes költség becslés során elvégzem a főbb műveleti egységek alapvető tervezését, az így kapott adatokból számítottam a készülékek becsült beruházási költségét. A készülékek tervezése esetén a szerkezeti anyagot minden esetben 316 saválló acélból terveztem a H₂S korrozív tulajdonsága miatt. A hidrogénező reaktor esetében alacsony széntartalmú acélt alkalmaztam. A nyomástartó edények lezáró eleme minden esetben toriszférikus alakú.

Reaktor (R1)

35. táblázat A reaktor főbb tervezési paraméterei

Imperial		SI	
p (psi)	1124.3	p (MPa)	8,0
W _v (lb/hr)	5722.2	W _v (kg/hr)	12615
W _v (qft/hr)	55.7	W _v (m ³ /hr)	15.77
LHSV (1/hr)	1.0	LHSV (1/hr)	1.0

Katalizátor térfogat számítása

$$V_{\text{cat}} = W_v / \text{LHSV} = 15,77 / 1 = 15,77\text{m}^3$$

W_v – folyadék áram m³/hr

LHSV – folyadékterhelés h⁻¹

A reaktor belső szerkezetének, katalizátor tartó ágyak, folyadék gyűjtő és újra elosztó ágyak térfogat igénye miatt a teljes reaktor térfogatot 20m³-nek vettem.

$$V_R = 20\text{m}^3$$

A reaktor fő méreteinek számítása, L/D arány 4

$$D = \sqrt[3]{\frac{4 * V_D}{\pi * L/D}} = \sqrt[3]{\frac{4 * 20}{\pi * 4}} = 1,85\text{m} = 6,08\text{ft}$$

$$L = D * L/D = 1,85 * 4 = 7,4\text{m} = 24,32\text{ft}$$

$$p_d = e^{(0,60608+0,91615(\ln(p_0))+0,0015655(\ln(p_0))^2)}$$

$$= e^{(0,60608+0,91615(\ln(1124,3))+0,0015655(\ln(1124,3))^2)} = 1235,5psi$$

A tervezési hőmérséklet 900°F, így a megengedhető legnagyobb feszültség 1400MPa, ezek alapján számítottam a köpeny és a lezáró elem falvastagságát.

$$t_s = \frac{p_d R_0}{SE - 0,6p_d} = \frac{1235,5PSI * (\frac{6,08ft}{2} * 12)}{10400PSI - 0,6 * 1235,5PSI} = 4,67in$$

$$t_h = \frac{0,885PL}{SE - 0,1p_d} = \frac{0,885 * 1235,5PSI * 0,8 * 6,08ft * 12}{10400PSI - 0,1 * 1235,5PSI} = 6,21in$$

Készülék tömeg számítása:

$$W_{köpeny} = \pi * D * L * t_s * \rho_{acél} = \pi * 6,08ft * 24,32ft * 4,67in / 12 * 491lb/ft^3 = 88718lb$$

$$W_{lezáró\ elem} = 2 * 0,842 * D^2 * t_h * \rho_{acél} = 2 * 0,842 * 6,08ft^2 * 6,21in / 12 * 491lb/ft^3 = 15804lb$$

$$W_R = 104541lb$$

A reaktor becsült költsége:

$$C = C_a + C_b f_m$$

$$c_a = 480D^{0,7396}L^{0,7006} = 480 * 6,08ft^{0,7396}24,3ft^{0,7006} = 17393\$$$

$$c_b = 1,672 * e^{(9,100+0,2889(\ln(W))+0,04576(\ln(W))^2)}$$

$$= 1,672 * e^{(9,100+0,2889(\ln(104541))+0,04576(\ln(104541))^2)} = 4079841\$$$

f_m – anyag faktor

$$C = C_a + C_b f_m = 17393\$ + 4079841\$ * 3,6 = \mathbf{14704822\$}$$

$$C_{2020} = \frac{CEPCI_{2020}}{CEPCI_{1984}} * C = \frac{607,5}{324} * 14704822\$ = \mathbf{27571540\$}$$

Nagy nyomású fázisszeparator (HP_SEP)

A fázisszeparator feladata a rektor kilépő, 40°C-ra visszahűtött áram gáz fázis (el nem reagált hidrogén és reakcióban keletkező gázok), folyadék fázis (cseppfolyós bioparaffin elegy és el nem reagált trigliceridek, digliceridek, monogliceridek, karbonsavak stb.) elválasztása.

36. táblázat A nagy nyomású fázisszeperator főbb tervezési paraméterei

Imperial		SI	
p (psi)	491.9	p (MPa)	3,5
W _v (lb/hr)	622.7	W _v (kg/hr)	1372.9
Q _v (cfs)	3.6	Q _v (m ³ /hr)	126.0
ρ _v (lb/cuft)	0.7	ρ _v (kg/m ³)	10.9
W _L (lb/hr)	5369.8	W _L (kg/hr)	11838.2
Q _L (gpm)	67.7	Q _L (m ³ /hr)	15.4
ρ _L (lb/cuft)	48.0	ρ _L (kg/m ³)	769.5

Jelen esetben a fázisszeparatort vertikális elrendezésben terveztem meg. A tipikus átmérő/hossz arány 2,5 és 5 közötti, ami elsősorban az alkalmazott nyomástól függ.

37. táblázat L/D arány különböző nyomás szinteken

P, psi	L/D
0 - 250	1.5 - 3
250 - 500	3 - 4
> 500	4 - 6

A tartályok térfogatát általában az anyagáramok határozzák meg valamint az irányítási rendszer és veszélyessége annak, ha a kiszolgált egység leürül. Ennek megfelelően csökemencét ellátó tartályok esetén minimális tároló kapacitás 10-30 perc, egyéb esetekben a technológiai tartályok minimális tároló kapacitása általánosan 10-20 perc közötti.

Előzetes számítások alapján a gőz és folyadék fázis térfogat áramának nagy különbsége miatt a gőz szeparációs sebességből számított átmérő és tartályhossz értékek esetén az $5 > (H_1 + H_v)/D > 3$ feltétel nem teljesült. Ezért a készülék méreteit az üzemelési nyomáshoz tartozó L/D arány és a tárolási térfogatokból számítottam.

Minimális folyadék térfogat számítása:

$$V_L = Q_L * t_{hold-up} = 0,15qfs * 60 * 20min = 180ft^3$$

Q_L – folyadék áram

Minimális gőztérfogat számítása:

$$V_V = Q_V * t_{hold-up} = 1,23 qfs * 60 * 10min = 738 ft^3$$

Q_V - gőzáram

Minimális tartály térfogat:

$$V_{min} = V_L + V_V = 180 ft^3 + 738 ft^3 = 918 ft^3$$

Minimális átmérő számítása:

$$D_{min} = \sqrt[3]{\frac{4 * V_{min}}{\pi * L/D}} = \sqrt[3]{\frac{4 * 918 ft^3}{\pi * 4}} = 6,64 ft$$

Folyadékfázishoz tartozó tartály magasság számítása:

$$H_L = \frac{4}{\pi * D^2} V_L = \frac{4}{\pi * 6,64^2} 180 = 5,2 ft$$

Gőzfázishoz tartozó tartály magasság számítása:

$$H_V = \frac{4}{\pi * D^2} V_V = \frac{4}{\pi * 6,64^2} 738 = 21,3 ft$$

Magasság és átmérő arány ellenőrzése:

$$(H_L + H_V)/D = (5,2 ft + 21,3 ft)/6,64 ft = 4$$

A falvastagság számításához a Sandler and Luckiewicz összefüggés szerint megbecsültem a tervezési nyomást.

$$p_d = e^{(0,60608+0,91615(\ln(p_0))+0,0015655(\ln(p_0))^2)}$$

$$= e^{(0,60608+0,91615(\ln(491,9))+0,0015655(\ln(491,9))^2)} = 569,5psi$$

Az üzemelési hőmérséklet 40°C, így a legnagyobb megengedhető feszültség 16100PSI; ezek alapján a készülék falvastagsága:

$$t_s = \frac{p_d R_0}{SE - 0,6p_d} = \frac{569,5psi * (\frac{6,64ft}{2}) * 12}{16100PSI - 0,6 * 569,5PSI} = 1,44in$$

$$t_h = \frac{0,885PL}{SE - 0,1p_d} = \frac{0,885 * 569,5PSI * (0,8 * 6,64ft * 12)}{16100PSI - 0,1 * 569,5PSI} = 2,0in$$

P_d- tervezési nyomás

R₀ – készülék sugár

SE – maximális megengedhető feszültség

A köpeny és lezáró elem tömegének számítása:

$$w_s = \pi * D * L * t_s * \rho_{acél} = \pi * 6,64ft * 26,5ft * 1,44in/12 * 491 lb/qft = 32704lbs$$

$$w_h = 2 * 0,842 * D^2 * t_h * \rho_{acél}$$

$$= 2 * 0,842 * (6,64ft)^2 * 2,0in/12 * 491 lb/qft = 6096lb$$

A tartály tömege: =38799lb

A tartály becsült költsége:

$$C = C_a + C_b f_m$$

$$c_a = 480D^{0,7396}L^{0,7006} = 4806,64ft^{0,7396}26,5ft^{0,7006} = 1958\$$$

$$\begin{aligned}
 c_b &= 1,672 * e^{(9,100+0,2889(\ln(W)+0,04576(\ln(W))^2)} \\
 &= 1,672 * e^{(9,100+0,2889(\ln(38799)+0,04576(\ln(38799))^2)} = 117040\$
 \end{aligned}$$

f_m – anyag faktör

$$C = C_a + C_b f_m = 1957\$ + 117040\$ * 2,1 = \mathbf{247742\$}$$

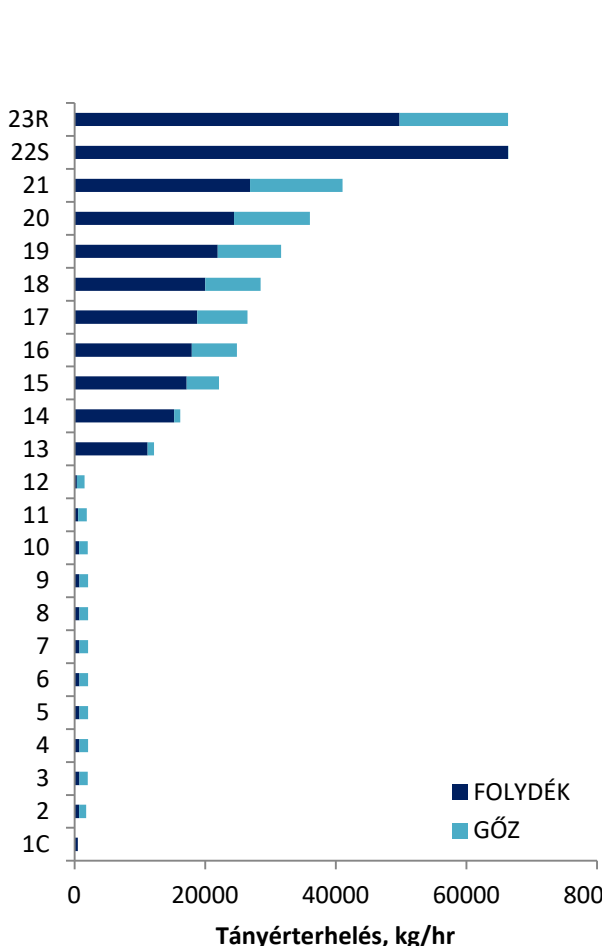
$$C_{2020} = \frac{CEPCI_{2020}}{CEPCI_{1984}} * C = \frac{607,5}{324} * \mathbf{247742\$} = \mathbf{464517\$}$$

Benzin elválasztó kolonna (T1)

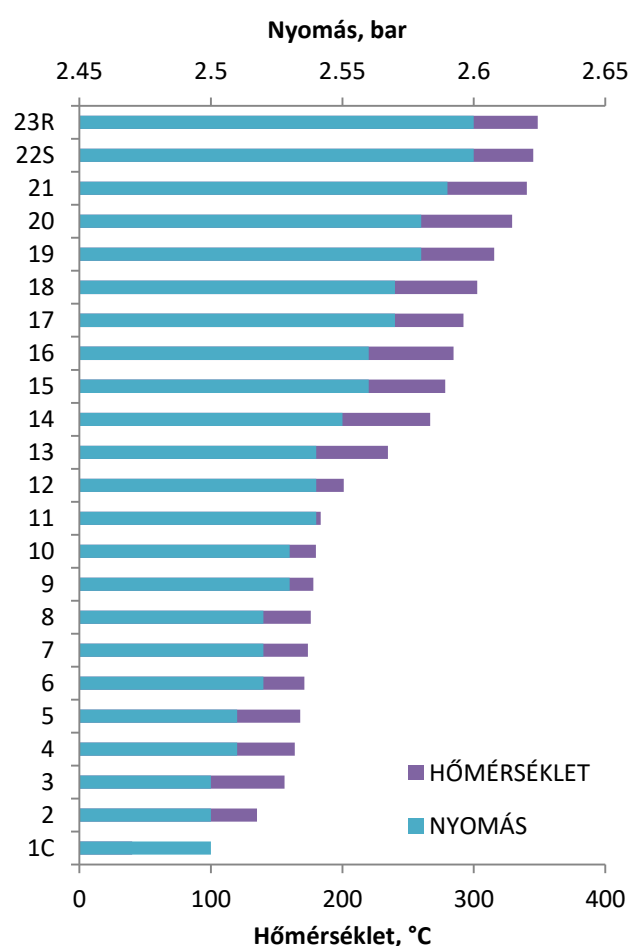
A desztilláló kolonna feladata a reaktorkörből kilépő, már részlegesen hidrogén mentesített termék elegyből a benzin forráspont tartományú bioparaffin frakció és a gázolaj elválasztása.

Desztilláló kolonna és tányérok becsült beruházási költségének számítása

A PRO II számítások alapján az elméleti tányérszám 23. Első lépésben megvizsgáltam a desztilláló oszlop belső anyagáramait. Ez alapján a kolonnát tervezési szempontból két részre osztottam, betáplálás feletti és betáplálás alatti részre. Tekintve, hogy a desztilláló kolonna nem nyomás alatti, közel atmoszférikus nyomású, a tervezési limit a gőz a tervezést meghatározó fázis. Így a desztilláló kolonna átmérőjének tervezését a gőz áramlási sebessége alapján végeztem.



124. ábra A T1 desztilláló kolonna belső anyagáramai a tányérszám szerint



125. ábra A T1 desztilláló kolonna nyomása és hőmérséklete a tányérszám szerint

Betáplálás feletti szekció

Táblázat 38 A desztilláló kolonna 1. szekciójának főbb tervezési paraméterei

Imperial		SI	
p (psi)	35.1	p (MPa)	0.25
t (°F)	392	t (°C)	200
W _V (lb/hr)	604.649	W _V (kg/hr)	1333
Q _V (qfs)	2.230	Q _V (m ³ /hr)	228
ρ _V (lb/cuft)	0.366	ρ _V (kg/m ³)	5.858
W _L (lb/hr)	346.097	W _L (kg/hr)	763
Q _L (gpm)	3.660	Q _L (m ³ /hr)	1
ρ _L (lb/cuft)	47.723	ρ _L (kg/m ³)	764.43

Első lépésben meghatároztam a kolonna minimális átmérőjét, majd ebből a kritikus áramlási sebességet.

$$\frac{W_L}{W_V} \sqrt{\frac{\rho_V}{\rho_L}} = \frac{346,097}{604,649} \sqrt{\frac{0,366}{47,723}} = 0,005$$

$$K_v=0,23$$

$$u_G = K_v \sqrt{(\rho_L - \rho_V)/\rho_V} * f_{flood} = 0,23 \sqrt{(47,723 - 0,366)/0,366} * 0,8 = 2,093 \text{fps}$$

$$D = \sqrt{Q_V / (\pi/4) / u_G} = \sqrt{\frac{2,230}{\left(\frac{\pi}{4}\right)} / 2,093} = 1,16 \text{ft}$$

A tányérok közötti távolság a tervezés első lépésében 12 in, a tányérhatásfok 65% [143]; ebből meghatároztam a desztilláló oszlop magasságát.

$$L = \frac{\text{tray number}}{\text{tray efficiency}} * \text{tray spacing} * 0,0833 = 11/0,65 * 12 * 0,0833 = 16,92 \text{ft}$$

A desztilláló kolonna becsült költségének számítása az átmérő alapján.

$$C = c * L * fi * fm * fp = 300\$/\text{ft} * 16,92 \text{ft} * 1,72 * 1,7 * 1,25 = \mathbf{18549\$}$$

c- bázis érték

f_i – installációs faktor

f_m – anyag faktor

f_p – nyomás faktor

A desztilláló kolonna átmérőjéből számítottam a tányérok becsült költségét

$$C = c * \frac{TN}{T_{eff}} * f_i * f_m * f_t * f_n = 300\$/ft * 17/0,65 * 1,2 * 1,9 * 1,0 * 1,05 = \mathbf{15193\$}$$

c – bázis érték

TN – tányérszám

f_i – installációs faktor

f_m – anyag faktor

f_t – tányér típus faktor

f_n – tányérszám faktor

Így a desztilláló oszlop első szekciójának becsült beruházási költsége = **33741\$**

Betáplálás alatti szekció

39. táblázat A desztilláló kolonna 2. szekciójának főbb tervezési paraméterei

Imperial		SI	
p (psi)	35.1	p (MPa)	0.25
t (°F)	662	t (°C)	350
W _V (lb/hr)	6409.822	W _V (kg/hr)	14131
Q _V (qfs)	23.640	Q _V (m ³ /hr)	2412
ρ _V (lb/cuft)	0.366	ρ _V (kg/m ³)	5.858
W _L (lb/hr)	12191.861	W _L (kg/hr)	26878
Q _L (gpm)	128.935	Q _L (m ³ /hr)	35
ρ _L (lb/cuft)	47.723	ρ _L (kg/m ³)	764.43

A tervezés azonos lépésekben történt, mint a betáplálás feletti szekció esetén.

$$\frac{W_L}{W_V} \sqrt{\frac{\rho_V}{\rho_L}} = \frac{12191,861}{6409,822} \sqrt{\frac{0,366}{47,723}} = 0,167$$

$$K_v=0,19$$

$$u_G = K_v \sqrt{(\rho_L - \rho_V)/\rho_V} * f_{flood} = 0,19 \sqrt{(47,723 - 0,366)/0,366} * 0,8 = 1,730 \text{fps}$$

$$D = \sqrt{Q_V / (\pi/4) / u_G} = \sqrt{\frac{23,6403}{\left(\frac{\pi}{4}\right)} / 1,730} = 4,17 \text{ft}$$

$$L = \frac{\text{tray number}}{\text{tray efficiency}} * \text{tray spacing} * 0,0833 = 9/0,65 * 12 * 0,0833 = 13,84 \text{ft}$$

$$C = c * L * fi * fm * fp = 600\$/\text{ft} * 13,84 \text{ft} * 1,72 * 1,7 * 1,25 = 30352\$$$

c- bázis érték

f_i – installációs faktor

f_m – anyag faktor

f_p – nyomás faktor

$$C = c * \frac{TN}{T_{eff}} * f_i * f_m * f_t * f_n = 600\$/ft * 9/0,65 * 1,2 * 1,9 * 1,0 * 1,05 = \mathbf{24861\$}$$

c – bázis érték

TN – tányérszám

f_i – installációs faktor

f_m – anyag faktor

f_t – tányér típus faktor

f_n – tányérszám faktor

Így a desztilláló oszlop második szekciójának beruházási becsült költsége = **55213\$**

A desztilláló oszlop teljes becsült beruházási költsége: **88955\$**

$$C_{2020} = \frac{CEPCI_{2020}}{CEPCI_{1984}} * C = \frac{607,5}{324} * \mathbf{88955\$} = \mathbf{166791\$}$$

Reflux tartály becsült beruházási költségének számítása

A reflux tartály feladata a megfelelő folyadék mennyiség „pufferelése”/ tárolása a beállított refluxarány biztosításához.

40. táblázat a T1 reflux tartály főbb tervezési paraméterei

Imperial		SI	
p (psi)	35.1	p (MPa)	0.25
t (°F)	212	t (°C)	100
W _D (lb/hr)	324.135	W _D (kg/hr)	147.0
Q _D (gpm)	0.781	Q _D (m ³ /hr)	0.2
ρ _D (lb/cft)	43.114	ρ _D (kg/m ³)	690.6
W _L (lb/hr)	1096.326	W _L (kg/hr)	497.2
Q _L (gpm)	2.640	Q _L (m ³ /hr)	0.7
ρ _L (lb/cft)	43.108	ρ _L (kg/m ³)	690.5

A szükséges folyadék térfogat számítása, ahol L a reflux mennyiség, D a desztillátum mennyisége és a folyadék tárolási idő 5 min. A folyadék és gőztér arány a 3:7.

$$V_L = hold - up\ time * F_4 * (F_1 + F_2) * (L + F_3 D) = 5min * 1,5 * (1 + 1,5) * (2,640 + 3 * 0,781) = 93,41gall$$

F₁, F₂ – gőz és folyadék áram faktorok

F₃ – termékáram faktor

F₄ – szintszabályzási faktor

A teljes térfogat számítása:

$$V_L = 93,41gall$$

$$V_G = (V_L/0,3) * 0,7 = (93,41/0,3) * 0,7 = 217,97gall$$

$$V_D = 311,28gall$$

A készülék átmérő és hossz számítása:

$$D = \sqrt[3]{\frac{4 * V_D * 0,1337}{\pi * L/D}} = \sqrt[3]{\frac{4 * 311,28 * 0,1337}{\pi * 1,5}} = 3,28 ft$$

$$L = D * L/D = 3,28 ft * 1,5 = 4,92 ft$$

A technológiai tartályok minimális falvastagsága 0,12 in, így a készülék tömeg számítása:

$$S_{köpeny} = \pi * D * L = \pi * 3,28 ft * 4,92 ft = 50,75 ft^2$$

$$W_{köpeny} = S_{köpeny} * t_s * \rho_{acél} = 50,75 ft^2 * 0,12 in / 12 * 491 lb / ft^3 = 249 lb$$

$$S_{lezáró elem} = 2 * 0,842 * D^2 = 18,13 ft^2$$

$$W_{lezáró elem} = S_{lezáró elem} * t_s * \rho_{acél} = 18,13 ft^2 * 0,12 in / 12 * 491 lb / ft^3 = 89 lb$$

$$W_V = 338 lb$$

$$Ca = 480 * D^{0,7396} + L^{0,7066} = 480 * 3,28 ft^{0,7396} + 4,92 ft^{0,7066} = 1159 \$$$

$$C_b = 1,672 * e^{9,1 - 0,2889 \ln(W_D) + 0,0476 \ln \ln(W_D)^2} = e^{9,1 - 0,2889 \ln(338) + 0,0476 \ln \ln(338)^2} \\ = 13141$$

$$C = C_a + C_b * f_m = 1159 + 13141 * 2,1 = \mathbf{28755\$}$$

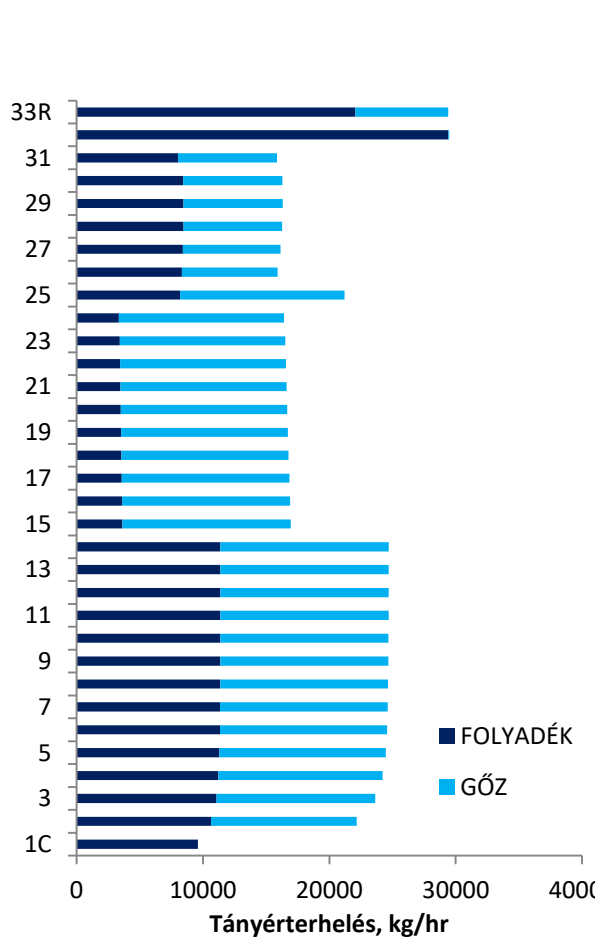
$$C_{2020} = \frac{CEPCI_{2020}}{CEPCI_{1984}} * C = \frac{607,5}{324} * \mathbf{28755\$} = \mathbf{53916\$}$$

Gázolaj és JET elválasztó kolonna (T2)

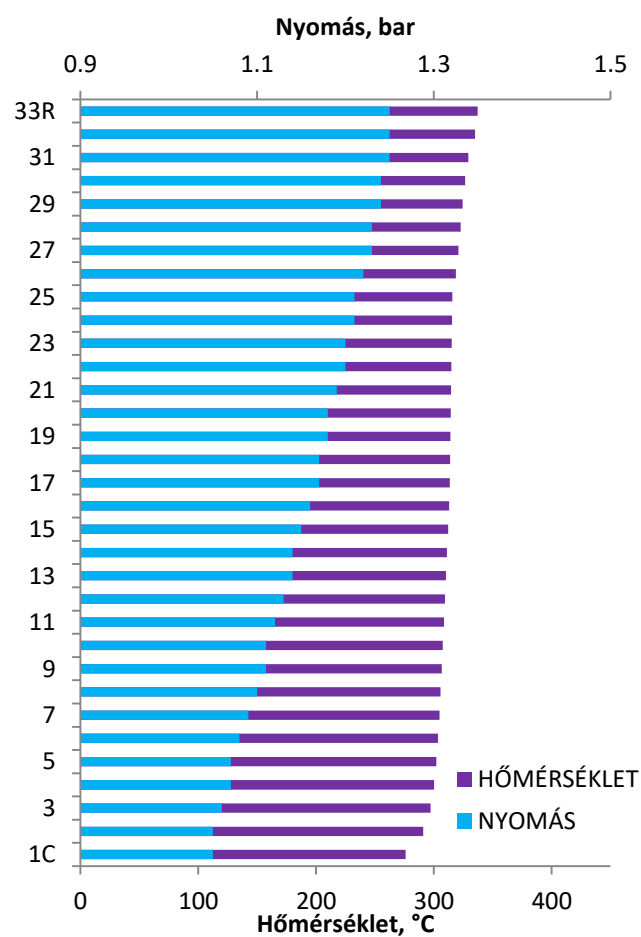
A desztilláló kolonna feladata a T1 desztilláló oszlop fenéktermékének további feldolgozása, JET és dízelgázolaj forráspont tartományú bioparaffinokra valamint fenéktermékként az el nem reagált trigliceridek elválasztása.

Desztilláló kolonna és tányérok költségbeclése

A PRO II számítások alapján az elméleti tányérszám 31. A tervezést azonos lépések alapján végeztem, mint a korábban bemutatott T1 desztilláló kolonnánál.



126. ábra A T2 desztilláló kolonna belső anyagáramai a tányérszám szerint



127. ábra A T2 desztilláló kolonna nyomása és hőmérséklete a tányérszám szerint

Betáplálás feletti szekció

41. táblázat A T2 desztilláló kolonna 1. szekciójának főbb tervezési paraméterei

Imperial		SI	
p (psi)	14.8	p (MPa)	0.11
t (°F)	662	t (°C)	350
W _V (lb/hr)	6037.416	W _V (kg/hr)	13310.000
Q _V (qfs)	59.286	Q _V (m ³ /hr)	2093.426
ρ _V (lb/cft)	0.397	ρ _V (kg/m ³)	6.358
W _L (lb/hr)	5165.143	W _L (kg/hr)	11387.000
Q _L (gpm)	64.243	Q _L (m ³ /hr)	14.591
ρ _L (lb/cft)	48.722	ρ _L (kg/m ³)	780.430

$$\frac{W_L}{W_V} \sqrt{\frac{\rho_V}{\rho_L}} = \frac{5165,143}{6037,416} \sqrt{\frac{0,397}{48,722}} = 0,077$$

$$K_V = 0,2$$

$$u_G = K_V \sqrt{(\rho_L - \rho_G)/\rho_V} * f_{flood} = 0,2 \sqrt{(48,722 - 0,397)/0,397} * 0,8 = 1,765 \text{fps}$$

$$D = \sqrt{Q_V / (\pi/4) / u_G} = \sqrt{\frac{59,286}{\left(\frac{\pi}{4}\right)} / 1,765} = 6,54 \text{ft}$$

$$L = \frac{\text{tray number}}{\text{tray eff.}} * \text{tray spacing} * 0,0833 = \frac{13}{0,8} * 12 * 0,0833 = 16,24 \text{ft}$$

$$C = c * L * fi * fm * fp = 800\$/\text{ft} * 16,24 \text{ft} * 1,72 * 1,7 * 1,25 = \mathbf{47496\$}$$

Tányérok becsült beruházási költsége:

$$C = c * \frac{TN}{T_{eff}} * fi * fm * ft * fn = 700 \text{ft}/\$ * \frac{13}{0,8} * 1,2 * 1,9 * 1,25 * 1,05 = \mathbf{34039\$}$$

Így a desztilláló oszlop első szekciójának becsült beruházási költsége = **81536\$**

Betáplálás alatti szekció

42. táblázat A T2 desztilláló kolonna 2. szekciójának főbb tervezési paraméterei

Imperial		SI	
p (psi)	14.8	p (MPa)	0.11
t (°F)	662	t (°C)	350
W _V (lb/hr)	5900.429	W _V (kg/hr)	13008.000
Q _V (qfs)	57.941	Q _V (m ³ /hr)	2045.926
ρ _V (lb/cft)	0.397	ρ _V (kg/m ³)	6.358
W _L (lb/hr)	3711.355	W _L (kg/hr)	8182.000
Q _L (gpm)	46.161	Q _L (m ³ /hr)	10.484
ρ _L (lb/cft)	48.722	ρ _L (kg/m ³)	780.430

$$\frac{W_L}{W_V} \sqrt{\frac{\rho_V}{\rho_L}} = \frac{5900,429}{3711,355} \sqrt{\frac{0,397}{48,722}} = 0,057$$

$$K_V = 0,23$$

$$u_G = K_V \sqrt{(\rho_L - \rho_G)/\rho_V} * f_{flood} = 0,23 \sqrt{(48,722 - 0,397)/0,397} * 0,8 = 2,030 \text{fps}$$

$$D = \sqrt{Q_V / (\pi/4) / u_G} = \sqrt{\frac{57,941}{\left(\frac{\pi}{4}\right)} / 1,765} = 6,03 \text{ft}$$

$$L = \frac{\text{tray number}}{\text{tray eff.}} * \text{tray spacing} * 0,0833 = \frac{18}{0,8} * 12 * 0,0833 = 22,49 \text{ft}$$

$$C = c * L * fi * fm * fp = \frac{800\$}{\text{ft}} * 22,49 \text{ft} * 1,72 * 1,7 * 1,25 = \mathbf{65764\$}$$

Tányérok becsült beruházási költsége:

$$C = c * \frac{TN}{T_{eff}} * fi * fm * ft * fn = 700 \text{ft}/\$ * \frac{18}{0,8} * 1,2 * 1,9 * 1,25 * 1,05 = \mathbf{47132\$}$$

Így a desztilláló oszlop második szekciójának becsült beruházási költsége = **112896\$**

A desztilláló kolonna teljes becsült beruházási költsége: **194431\$**

$$C_{2020} = \frac{CEPCI_{2020}}{CEPCI_{1984}} * C = \frac{607,5}{324} * 194431\$ = \mathbf{364559\$}$$

Reflux tartály becsült beruházási költségének számítása

A reflux tartály feladata a megfelelő folyadék mennyiség „pufferelése” a beállított reflux arány biztosításához.

43. táblázat A T2 reflux tartály főbb tervezési paraméterei

Imperial		SI	
p (psi)	14.8	p (MPa)	0.105
t (°F)	212	t (°C)	100
WD (lb/hr)	736.911	WD (kg/hr)	334.2
QD (gpm)	1.584	QD (m3/hr)	0.4
rD (lb/cuft)	48.302	rD (kg/m3)	773.7
WL (lb/hr)	19358.798	WL (kg/hr)	8779.5
QL (gpm)	41.611	QL (m3/hr)	11.3
rL (lb/cuft)	48.302	rL (kg/m3)	773.7

A tervezés azonos lépések alapján zajlott, mint a korábban bemutatott T1 deszilláló kolonnánál.

$$V_L = hold - up\ time * F_4 * (F_1 + F_2) * (L + F_3 D) = 5min * 1,5 * (1 + 1,5) * (41,611 + 3 * 1,584) = 869,3gall$$

$$V_L = 869,3gall$$

$$V_G = (V_L / 0,3) * 0,7 = (869,3 / 0,3) * 0,7 = 2028,4gall$$

$$V_D = 2897,7gall$$

$$D = \sqrt[3]{\frac{4 * V_D * 0,1337}{\pi * L/D}} = \sqrt[3]{\frac{4 * 2897,7 * 0,1337}{\pi * 1,5}} = 6,90ft$$

$$L = D * L/D = 6,90ft * 1,5 = 10,35ft$$

A technológiai tartályok minimális falvastagsága 0,12 in; így a készülék tömeg számítása:

$$S_{\text{köpeny}} = \pi * D * L = 3,14 * 6,90 \text{ft} * 10,35 \text{ft} = 224,51 \text{ft}^2$$

$$W_{\text{köpeny}} = S_{\text{köpeny}} * t_s * \rho_{\text{acél}} = 224,51 \text{ft}^2 * 0,12 \text{in} / 12 * 491 \text{lb} / \text{ft}^3 = 11021 \text{b}$$

$$S_{\text{lezáró elem}} = 2 * 0,842 * D^2 = 2 * 0,842 * 6,90^2 = 80,23 \text{ft}^2$$

$$W_{\text{lezáró elem}} = S_{\text{lezáró elem}} * t_s * \rho_{\text{acél}} = 80,23 \text{ft}^2 * 0,12 \text{in} / 12 * 491 \text{lb} / \text{ft}^3 = 394 \text{lb}$$

$$W_D = 1496 \text{lb}$$

$$C_a = 480 * D^{0,7396} + L^{0,7066} = 480 * 6,90 \text{ft}^{0,7396} + 10,35 \text{ft}^{0,7066} = 2009 \$$$

$$C_b = 1,672 * e^{9,1 - 0,2889 \ln(W_D) + 0,0476 \ln \ln(W_D)^2} = e^{9,1 - 0,2889 \ln(1496) + 0,0476 \ln \ln(1496)^2} \\ = 20903 \$$$

$$C = C_a + C_b * f_m = 2009 + 20903 * 2,1 = \mathbf{45905 \$}$$

$$C_{2020} = \frac{CEPCI_{2020}}{CEPCI_{1984}} * C = \frac{607,5}{324} * \mathbf{45905 \$} = \mathbf{86072 \$}$$

Hőcserélők

A technológiához tervezett hőcserélők főbb tervezési adatait és becsült beruházi költségüket a 44. táblázat foglalja össze. A hőcserélők tervezése minden esetben azonos módon történ, a részletes tervezést az alapanyag előmelegítő hőcserélőn mutatom be.

44. táblázat A hőcserélők főbb tervezési adatai és a becsült beruházási költsége

Hőcserélő neve	Q, KW	LMTD, °C	C, \$
1 REACTOR_PRE_HEATER	2000	117	35447
2 T1_PRE_HEATER_1	650	38	35463
3 T1_PRE_HEATER_2	600	85	19890
4 REACTOR_OUT_COOLER_WATER	750	34	42896
5 T2_COND_STEAM	1300	82	17993
6 T2_COND_WATER	1050	42	23724
7 T2_HVO_STEAM	550	65	22203
8 T2_HVO_WATER	146	51	30522
9 T1_COND_WATER	100	37	8006
10 T1_REBO	300	20	32553
11 T2_REBO	100	33	12524

Alapanyag előmelegítő hőcserélő (1_REACTOR_PRE_HEATER)

45. táblázat Az alapanyag előmelegítő hőcserélő főbb tervezési paraméterei

Imperial		SI	
Q (MM BTU/hr)	6.8	Q (KW)	2000
U (BTU hr/ ft2 F)	0.053	U (KW/m2K)	0.3
LMTD (°C)	243	LMTD (°C)	117

Hőcserélő felület számítása:

$$A = Q/(U \cdot LMTD) = 2000 \text{ KW} / (0,3 \text{ KW/m}^2 \text{ K} \cdot 117^\circ \text{C}) = 57 \text{ m}^2 = 613 \text{ ft}^2$$

Becsült beruházási költség számítása

$$C_b = e^{(8,821 - 0,30863(\ln A) + 0,068(\ln A)^2)} = e^{(8,821 - 0,30863(\ln 613) + 0,068(\ln 613)^2)} = 15457\$$$

$$f_d = e^{(-0,9816+0,0830(\ln A))} = e^{(-0,9816+0,0830(\ln 613))} = 0,638$$

$$f_m = 1,000$$

$$f_p = e^{(0,7771+0,04981(\ln A))} = e^{(0,7771+0,04981(\ln 613))} = 1,916$$

$$C = C_b * f_d * f_m * f_p = 15457\$ * 0,638 * 1,000 * 1,916 = \mathbf{18905\$}$$

$$C_{2020} = \frac{CEPCI_{2020}}{CEPCI_{1984}} * C = \frac{607,5}{324} * \mathbf{14087\$} = \mathbf{35447\$}$$

Szivattyúk

A technológiához tervezett szivattyúk főbb tervezési adatait és becsült beruházi költségüket a 46. táblázat foglalja össze. A szivattyúk tervezése minden esetben azonos módon történt, a részletes tervezést az alapanyag szivattyún mutatom be.

46. táblázat A szivattyúk főbb tervezési adatai és a becsült beruházási költsége

Szivattyú neve	Szállítómagasság, m	Szállított mennyiség, m ³ /hr	C, \$
RAW PUMP	886.4	13.7	101389
REC PUMP	720.2	2.2	20941
WATER PUMP	166.2	60.0	25638

Alapanyag szivattyú (RAW_PUMP)

A reaktor működési nyomása 40bar, maximálisan (80bar) a csővezetéseken és a reaktor katalizátor ágyon bekövetkező nyomásesés miatt az alapanyag szivattyúk maximális nyomását 80 bar-ra terveztem (47. táblázat).

47. táblázat Az alapanyag szivattyú főbb tervezési paraméterei

Imperial		SI	
p in (psi)	14.1	p (MPa)	0.1
p out (psi)	1124	p (MPa)	8.0
t (°F)	104	t (°C)	40
P (Hp)	9265	P (KW)	6914
W _v (lb/hr)	5715.4	W _v (kg/hr)	12600
Q _v (gpm)	50.22	Q _v (m ³ /hr)	13.7
ρ (lb/qft)	57.50	ρ (kg/m ³)	920

Az szivattyúk nyomómagassága és szállítási kapacitása alapján, kétfokozatú HSC típusú szivattyú alkalmazható.

Nyomómagasság számítása

$$H = \frac{P}{\rho * g} = \frac{80bar * 10^5}{920 \frac{kg}{m^3} * 9,81 \frac{m}{sec^2}} = 886m = 2907ft$$

$$C_B = 3.00e^{(8,833-0,6019(\ln(Q\sqrt{H}))+0,0519(\ln(Q\sqrt{H}))^2)}$$

$$C_B = 3.00e^{(8,833-0,6019(\ln(7,2gpm\sqrt{2907}))+0,0519(\ln(7,2gpm\sqrt{2907}))^2)} = \mathbf{4521\$}$$

$$F_T = e^{(b_1-b_2(\ln(Q\sqrt{H}))+b_3(\ln(Q\sqrt{H}))^2)}$$

kitevők:

$$b_1 = 13,7321$$

$$b_2 = -2,8324$$

$$b_3 = 0,1542$$

$$F_T = e^{(13,7321-2,8324(\ln(50,22\sqrt{2907}))+0,1542(\ln(50,22\sqrt{2907}))^2)} = 10,4$$

$$C = C_B F_T F_M = 4521\$ * 10,4 * 1,15 = \mathbf{54074\$}$$

$$C_{2020} = \frac{CEPCI_{2020}}{CEPCI_{1984}} * C = \frac{607,5}{324} * \mathbf{54074\$} = \mathbf{101389\$}$$

Csőkemence

A csőkemence feladata a reaktorkör előtt a reakcióelegy felmerítése valamint a T1 és T2 desztilláló kolonnák esetén a kiforralók hő szükségletének biztosítása.

48. táblázat A csőkemence főbb tervezési paraméterei

IMP		SI	
p in (PSI)	1000	p (MPa)	6.9
Q (MM BTU/hr)	9.91	Q (KW/hr)	2905.78

Csőkemence kiválasztás elsődleges szempontja a hőforgalom; $20 < Q < 200$ MM BTU/hr esetén boksztípusú ajánlott, $2 < Q < 30$ MM BTU/hr esetén pedig hengeres típusú ajánlott. Ebben az esetben a hőforgalom 9,91 MM BTU/hr, így hengeres típusú csőkemence az ideális választás.

$$C = 1,218 \cdot k \cdot (1 + f_d + f_p) \cdot Q^{0,62} \cdot 1000 = 1,218 \cdot 40,2 \cdot (1 + 0 + 0,15) \cdot 9,91^{0,86} \cdot 1000 = \mathbf{404930\$}$$

$$C_{2020} = \frac{CEPCI_{2020}}{CEPCI_{1984}} \cdot C = \frac{607,5}{324} \cdot \mathbf{404930\$} = \mathbf{759244\$}$$

Energia integráció

A technológia energia igényének meghatározásához összegeztem az áramokat, melyek hűtést vagy fűtést igényelnek (49. táblázat).

49. táblázat A technológiai áramok hőtani adatai

Áram neve	T _{be} (°C)	T _{ki} (°C)	CP (KWhr/kg°C)
REACTOR_IN	35	231	4.87E-04
REACTION_HEAT_1	413	340	8.32E-04
REACTION_HEAT_2	404	340	8.56E-04
REACTION_HEAT_3	397	340	8.79E-04
REACTION_HEAT_4	343	340	8.82E-04
REACTOR_OUT	340	40	8.86E-04
T1_IN	41.55	230	5.95E-04
T1_COND	135	40	5.67E-04
T1_REB	345.3	348.7	9.47E-04
T2_COND	276	50	8.69E-04
T2_REB	334.8	337	9.18E-04

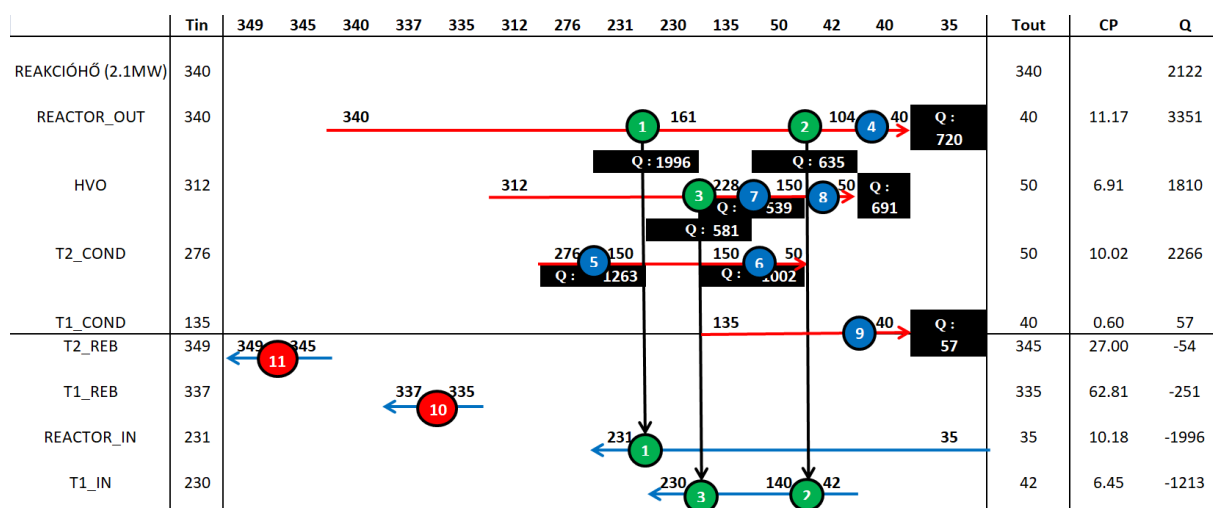
A PROII szimulációval számított adatokból meghatároztam az áramok hőtartalmát. Egy áram hőtartalma (Q) megegyezik az áram entalpiaváltozásával, mely a technológiai áram hőmérsékletének T₁-ről T₂-re történő változásából adódik.

$$\Delta H = Q = \int_{T_1}^{T_2} m C_p \Delta T = m C_p (T_2 - T_1)$$

A technológiai számítások esetén egységesen 20°C-os hajtóerővel számoltam. A folyamat bruttó energia forgalma:

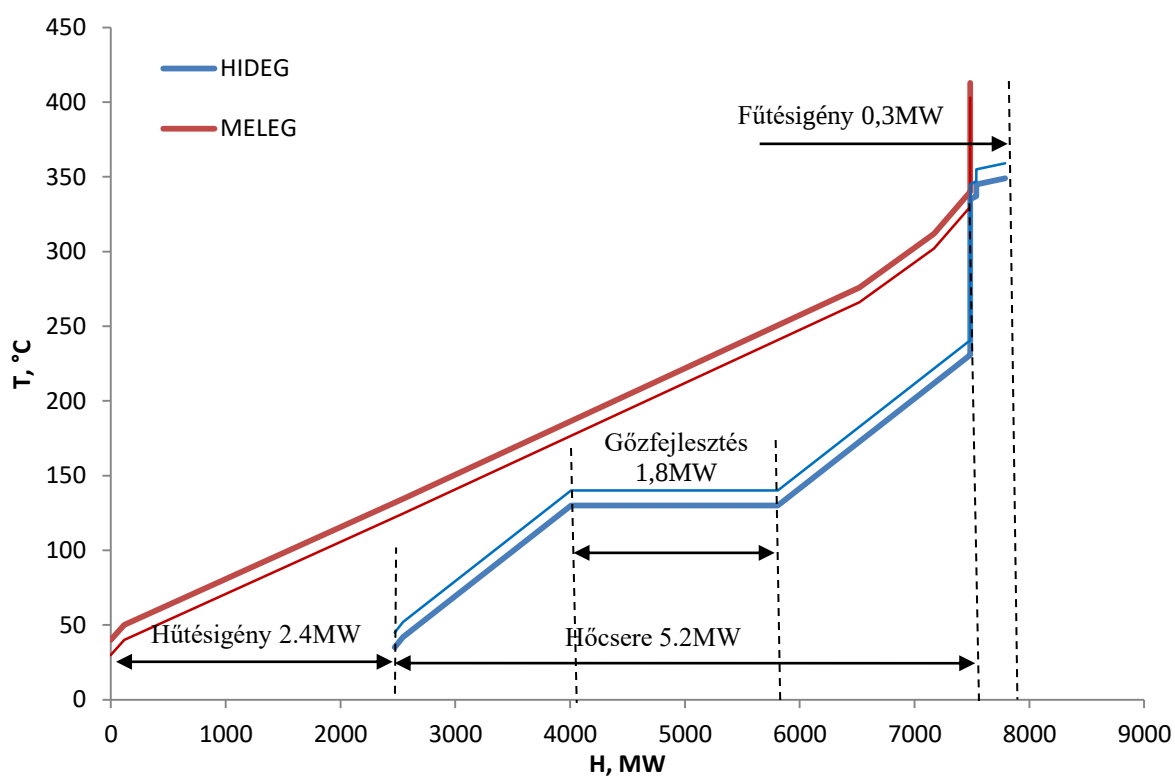
$$7,5\text{MW} - 3,5\text{MW} + 2,1\text{MW} = 6,1\text{MW}$$

Az összes hűtést igénylő áram 7,5MW, fűtést igénylő áramok 3,5MW, a hidrogénezési reakciók során felszabaduló hő 2,1MW.

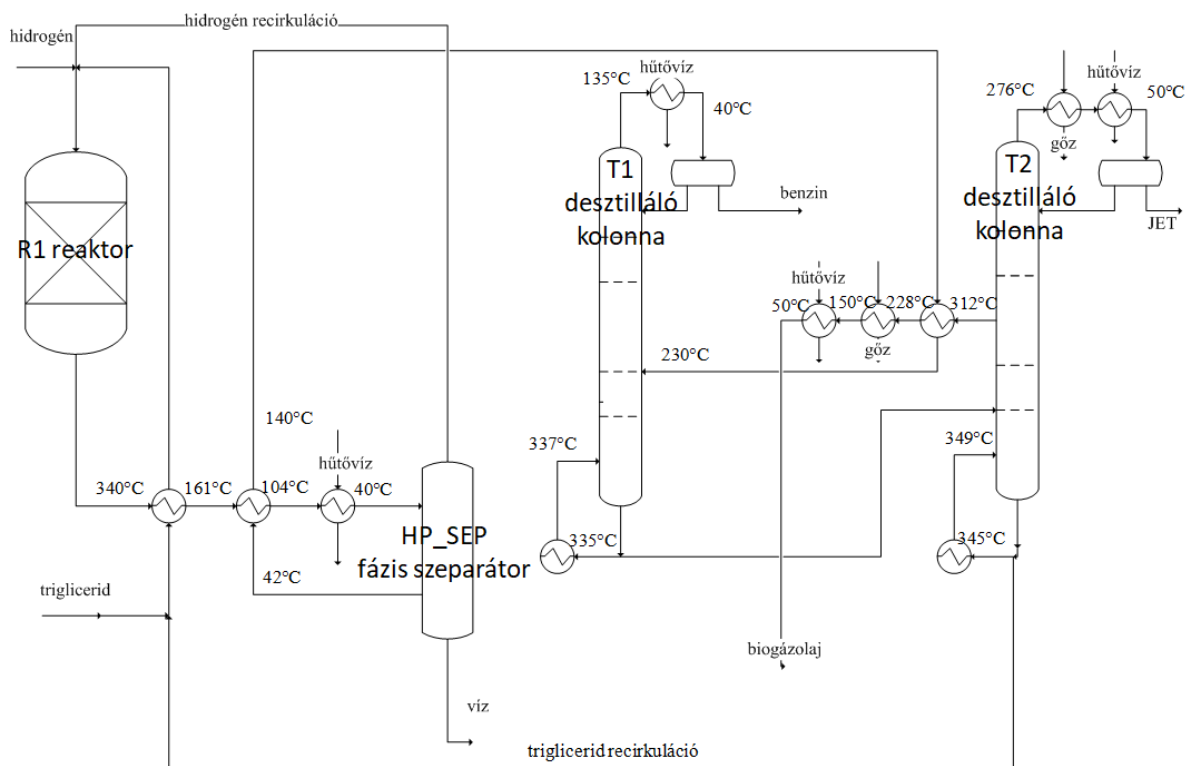


128. ábra A hőcserélő integráció hálódigramja

Az energia integráció elvégzése után a folyamat-folyamat hőcsere 3,2MW, a hűtésigény 2,4MW a fűtésigény 0,3MW, valamint lehetőség nyílt 1,8MW meleg energiát gőz fejlesztésre hasznosítani.



129. ábra A kompozit görbe



130. ábra A technológia folyamatábrája hőcserélő integráció után

8. melléklet A polinomiális illesztéshez használt Python program kód

```
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
import pandas as pd

# Adatok importálása
dataset = pd.read_csv('NW113.CSV')
X = dataset.iloc[:, 1:3].values
y = dataset.iloc[:, 3].values

# Az adatok felbontása teszt és tanító halmazokra
from sklearn.model_selection import train_test_split
X_train, X_test, y_train, y_test = train_test_split(X, y, test_size=0.2, random_state=0)

# Másodfokú polinom illesztése az adatokra
from sklearn.preprocessing import PolynomialFeatures
poly_reg = PolynomialFeatures(degree=2)
X_poly = poly_reg.fit_transform(X)
pol_reg = LinearRegression()
pol_reg.fit(X_poly, y)

# Adatok megjelenítése
def viz_polynomial():
    plt.scatter(X, y, color='red')
    plt.plot(X, pol_reg.predict(poly_reg.fit_transform(X)), color='blue')
    plt.xlabel('izoparaffin tartalom, %')
    plt.ylabel('CFPP, °C')
    plt.show()
    return
viz_polynomial()
```