

Válaszok dr. Bubálik Márk Bíráló Úr kérdéseire és észrevételeire

Nagyon köszönöm dr. Bubálik Márk Bíráló Úr munkáját, hasznos észrevételeit és előremutató kérdéseit.

A Bíráló Úr által említett megjegyzéseire a válaszaim a következők:

A PhD dolgozat irodalom kutatási tevékenysége 2019. április 28-án fejeződött be.

A pandémias időszakban a kijárási tilalom, a külföldi utazások korlátozása, termelő egységek munkaidő keretének csökkentése és a homeoffice elterjedése miatt az üzemanyag felhasználás jelentősen csökkent ennek megfelelően a biomotorhajtóanyagok gyártása is visszaesett.

Az Európai Unió legújabb szabályzásai a RED II tervezete 2030-ig a megújuló energiaforrások felhasználását 32%-ra növelték (forrás: EU Science Hub, Renewable Energy – Recast to 2030 (RED II)). Valamint a tagállamoknak 2030-ig a közúti és vasúti közlekedésben felhasznált energia 14%-át megújuló forrásból kell biztosítaniuk. A RED III tervezete alapján pedig az energia felhasználás 38 % - 40 %-t kell megújuló forrásból fedezni, a közlekedési szektor energia igényének pedig a 15 % - 26 %-t kell megújuló forrásból biztosítani. A RED III tervezete alapján a nem élekezési célú alapanyagokból előállított biomotorhajtóanyagok részarányát 3,5 %-ról 5,5 %-ra kell növelni 2030-ig. (forrás: Euractiv Special report 2021 may-jun, RED III Europe's reality check) Ennek megfelelően a nem élekezési célú alapanyagokból előállított biomotorhajtóanyagok egyre nagyobb szerepet kapnak a megújuló részarány teljesítésében.

Válaszok a konkrét kérdésekre:

1. Hogyan határozta meg és vezette a Jelölt kutatási irányát a feldolgozott szakirodalom?

Szakirodalmi kutatásom során számos publikációt és szabadalmat, valamint törvényi szabályozásra tett javaslatot tekintettem át. Ezek alapján meghatároztam a dízelgázolajok megújuló eredetű keverő komponenseinek várható felhasználási trendjét, ami az Európai Unió törvényi szabályzásai és javaslatai alapján folyamatosan növekvő trendet mutatott. 2020-ra a motorhajtóanyagok megújuló eredetű komponenseinek részaránya 10 %-nak kell lennie. RED II (Renewable Energy

Directive) alapján a megújuló forrásból származó energiahordozóknak 32 %-nak kell lennie (forrás: EU Science Hub, Renewable Energy – Recast to 2030 (RED II)), a direktíva lehetőséget ad arra, hogy a tagállamok ebbe beleszámítsák az élelmiszer alapú biomotorhajtóanyagokat is, ennek a felsőhatára 2021-ig 7 %, 2030-ra pedig 3,8 % (forrás: International Council on Clean Transportation, “The European Commission’s Renewable energy proposal for 2030”). Az Európai Unió által előkészített RED III célja az élelmiszer alapú biomotorhajtóanyagok felhasználásának minimalizálása. Ennek megfelelően a nem étkezési célú nagy erukasav-tartalmú repceolaj és használt sütőolaj alapanyagok alkalmazhatóságának kutatása kiemelt fontosságú.

A kutatási irányokat alapvetően a Témavezetőm határozta meg részben már a téma meghirdetésekor. Így pl.: a nagy erukasav-tartalmú repceolaj alkalmazhatóságának vizsgálatáról részletes közlemények máig nem jelentek meg. Eddig csak a mi „A fenntartható mobilitásért” tudományos műhelyünkben elért eredmények kerültek publikálásra.

2. Milyen a kísérleti munka szempontjából fontos következtetést vont le a Jelölt az egyes kutatók vizsgálataiból?

A természetes trigliceridek / zsírsavak motorhajtóanyag célú katalitikus hidrogénezésére több kereskedelmi forgalomban is kapható, iparilag is alkalmazott katalizátort kipróbáltak már, ezek különböző promotort tartalmaztak és számos különböző hordozóval is kísérleteztek már. A szakirodalmi közlemények alapján megállapítottam, hogy a maximális oxigéneltávolítási hatások eléréséhez, átmeneti fém/hordozós katalizátorok szükségesek, mint pl. Co, Mo, Ni, W. A γ -Al₂O₃ hordozós katalizátorok bizonyultak alkalmasnak a katalizátor mechanikai stabilitása és mérsékelt savassága következtében.

Legnagyobb katalitikus aktivitásúak a zeolit hordozós katalizátorok. Ezek hátránya, hogy a zeolitok erős savassága miatt ezen katalizátorok krakkoló aktivitása is nagy, ami termékvesztést okoz. További hátrányuk, hogy a katalitikus oxigén eltávolítási reakciókban keletkezett víz károsítja a katalizátor struktúráját. Előnyük a nagy izomerizációs aktivitásuk.

Az alapanyagokra vonatkozóan a legfontosabb következtetéseimet az 1. válaszban már megadtam. A használt sütőolaj alapanyagok esetében 500-1000 óra tartamkísérletek eredményeit még szintén nem közöltek.

3. A célirányosan nemesített növények terméséből előállított trigliceridek, hogyan felelnek meg annak a kritériumnak hogy a motorhajtóanyag gyártás alapanyaga ne konkuráljon az élelmiszer és takarmányipar alapanyagaival?

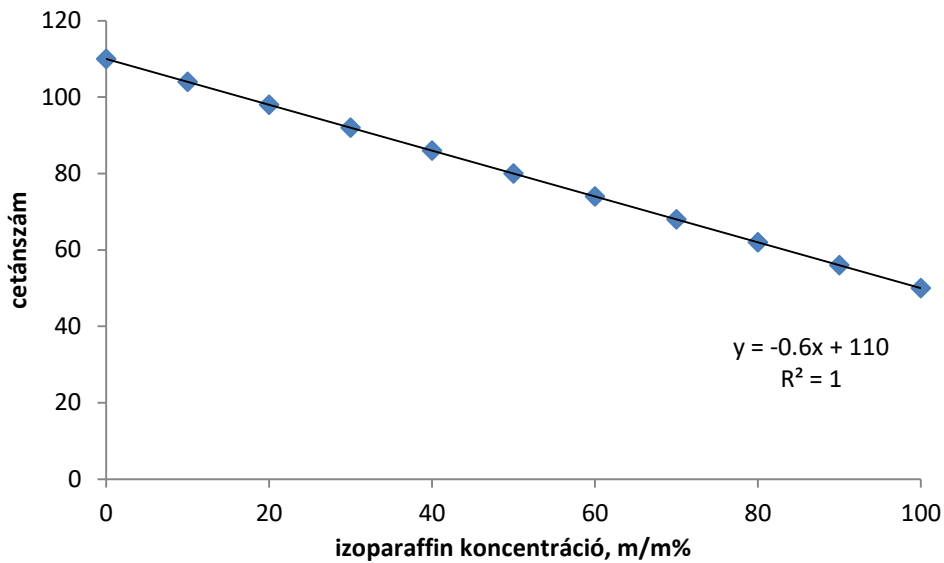
A nagy erukasav-tartalmú repceolaj, erukasav tartalma miatt élelmiszeripari és takarmányozási célra nem alkalmas. Ezért nem termeszthető élelmiszer és/vagy takarmányozási célú növénytermesztésre is használt földterületen, így kémiai szerkezetéből kifolyólag nem képez konkurenciát más növény termesztésével. Ezen kívül a nagy erukasav-tartalmú repceolaj a jelenleg motorhajtóanyag célú előállításra használt repceolaj részbeni kiváltására szolgálhat.

4. A 66. oldalon a jelölt megemlíti, hogy az adott kísérlet esetén „kompromisszum szükséges” a termék cetánszáma és CFPP értéke között. Milyen tényezők alapján tudja a jelölt a kompromisszumot meghozni?

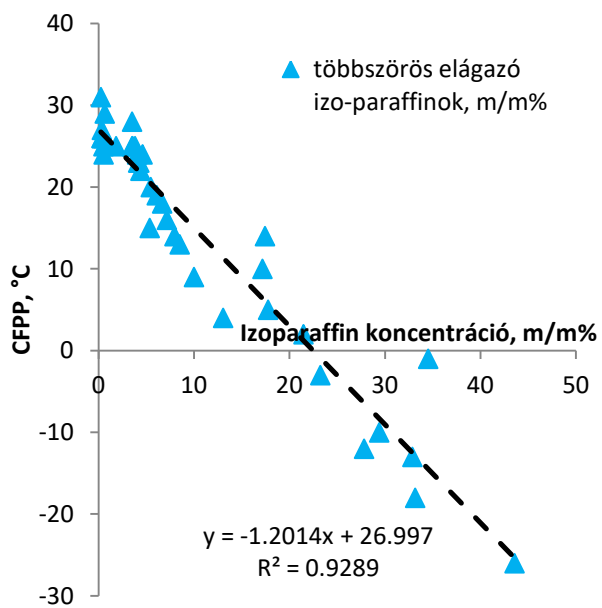
Jelen esetben két egymással konkuráló folyamat között kell a megfelelő egyensúlyt megtalálni; ez pedig a többszörös elágazást tartalmazó izo-paraffinok cetánszámot csökkentő hatása (alkalmazás technikailag hátrányos hatás) és a CFPP értéket csökkentő hatása (alkalmazás technikailag előnyös hatás). A cetánszámot az izoparaffin szénhidrogének függvényében ábrázolva jól látható, hogy a C18 többszörös elágazó izoparaffinok átlagos cetánszáma 40, a C18 normál paraffinoké pedig 112 (forrás: T.Kasza, Cs.Tóth, J.Hancsók, „Application of Improved Bio-Paraffins in Diesel Fuels”, Hungarian Journal of Ind. Chem, Vol 40. pp27), interpolációval meghatározható a különböző összetételű biner elegyek várható cetánszáma (megjegyzés: ezeket azonban mérésekkel ellenőrizni kell). Ebből a pontokra illesztett egyenes egyenletéből pedig megállapítható, hogy 1 m/m% többszörös elágazást tartalmazó növekedés 0,6 cetánszám egység csökkenést okoz. Ezt szemlélteti az 1. ábra. Ugyanakkor a többszörös elágazást tartalmazó szénhidrogének CFPP-t csökkentő hatása is egyértelmű. Ezt szemlélteti a 2. és 3. ábra.

A mérlegelés során figyelembe kell venni:

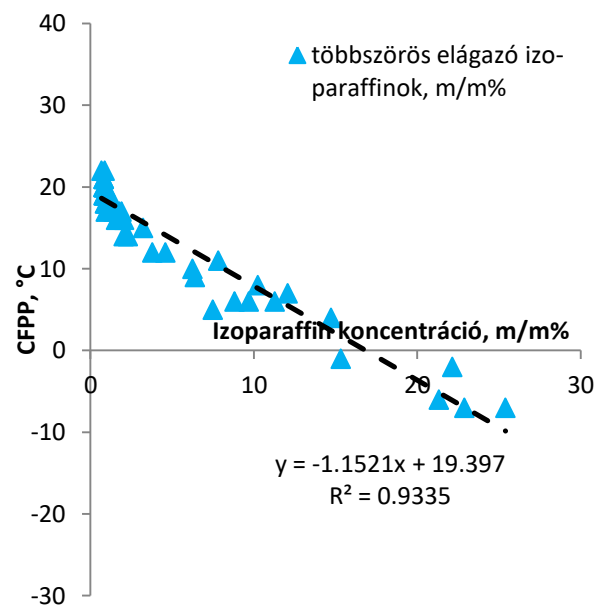
- az alapgázolaj és a keverő komponensek cetánszámát
- CFPP célértéket
- adalékok felhasználásának lehetőségét és költségét.



1. ábra A többszörös elágazást tartalmazó izoparaffinok cetánszáma gyakorolt hatása



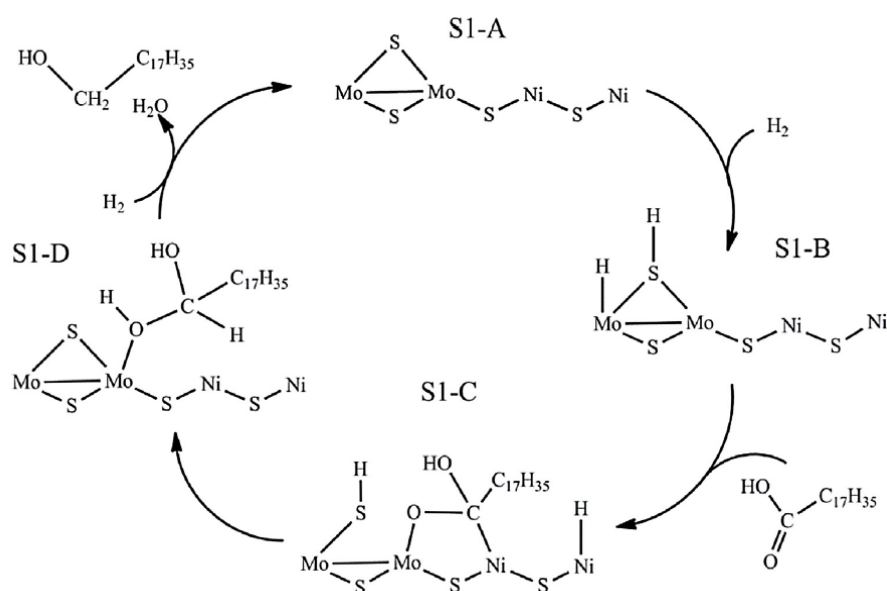
2. ábra A többszörös elágazást tartalmazó bioeredetű izo-paraffinok cetánszáma gyakorolt hatása (nagy erukasav-tartalmú repceolajból előállított bio-paraffin elegyek esetén)



3. ábra A többszörös elágazást tartalmazó bioeredetű izo-paraffinok cetánszáma gyakorolt hatása (használt sütőolajból előállított bio-paraffin elegyek esetén)

5. A 74. oldalon a C18 és C22 oldalláncot tartalmazó trigliceridek oxigéneltávolításáról megállapítja, hogy nem azonos viselkedés szerint történik, de mélyebb elemzést, következtetést már nem von le. Kérem a védésen a jelölt részletezze az eltérő viselkedés okát.

Szulfid állapotú NiMo/Al₂O₃ katalizátorok esetén a trigliceridek hidrogénezése során keletkezett karbonsav / zsírsav köztitermékek a molekula nagyobb elektronegativitású (karboxil-csoport) felével kapcsolódik a katalizátor aktív helyeihez (forrás: Applied Catalysis B: Environmental, „The role of cobalt and nickel in deoxygenation of vegetable oils”, 2014). A szénatomszám növekedésével az alfa szénatomon a kötésgyengülés növekszik, így a HDO reakcióúton történő oxigéneltávolítás könnyebben megy végbe. A műveleti paraméterek szigorodásával (hőmérséklet növelésével) a konverzió növekedett, és így a nagyobb szénatomszámú karbonsavak esetén HDO úton történő oxigéneltávolítás is nagyobb mértékben játszódtott le.



4 ábra Oxigén eltávolítás katalitikus folyamata NiMoS katalizátor aktív helyein

6. A használt sűtőolajjal végzett katalizátor élettartam kísérlet értékelésénél a Jelölt megállapította, hogy az alapanyagban jelen lévő, nagy molekulatömegű vegyületek növelhetik a katalizátor dezaktiválódását. Hogyan előzhető ez a folyamat meg? Mi a végső következtetés az alapanyag használhatóságával kapcsolatban?

A nagymolekulatömegű vegyületek gyantaképződéssel gyorsítják a katalizátor pórusainak eltömődését. A jelenséget 100% növényolaj alkalmazása során tapasztaltam. Ez megelőzhető a katalizátor időleges kénes gázolajos mosásával. Továbbá kénes gázolaj és növényolaj elegyek oxigéneltávolításával, amire számos kísérlet történt már a Mol Ásványolaj Tanszéken is. Az alapanyag kémiai (pl.: citrom-sav oldat) és fizikai (pl.: derítés, szűrés) előkezelésével csökkenthető az alapanyag szennyeződésből származó katalizátor mérgezés. További megoldás lehet speciális előtét töltetek, gyantacsapdák alkalmazása. Mindezekkel együtt a vizsgált alapanyag hosszútávon felhasználható megújuló eredetű dízelgázolaj keverőkomponensek előállítására.

7. Az előállított biogázolaj dízelgázolajba keverve hogyan befolyásolja a késztermék tárolási stabilitását?

Az előállított biogázolaj (dízelgázolaj forráspont tartományú izo- és normál-paraffinok elegye), melyek a hidrogénező oxigéneltávolítást követően telítetlen kötések és heteroatomokat (pl. oxigén) már gyakorlatilag nem tartalmaznak. Ezzel szemben a biodízel, mely zsírsav metil-észterek elegye, jelentős mennyiségű kettőskötést és oxigént (észter-kötésben) tartalmaz, melyek a fő okozói a rossz tárolási stabilitásának, pl.: gyantaképződés, hidrolízis érzékenység.

8. Milyen hatással lehet az új keverőkomponens alkalmazása a már meglévő komponensek előállítására, minőségi követelményeire?

A biogázolaj kémiai szerkezetéből kifolyólag (nagy hidrogéntartalom, kémiai telítettség, heteroatom mentesség, stb.) kiváló motorikus tulajdonságú, nagy cetánszámú és tisztán égő dízelgázolaj keverőkomponens. Nagy tárolási stabilitásának köszönhetően dízelgázolajokba felhasználási céljától függően akár korlátlan mértékben is bekeverhető izomerizáció után. Egy prémium minőségű keverőkomponens megjelenésével és az egyre szigorodó emissziós követelmények (EURO 6d) következtében a minőségi igények a megújuló eredetű keverőkomponensek esetében is egyre magasabbak. [A dízelgázolajok elsőgenerációs bioeredetű keverőkomponense a biodízel az MSZ EN:590 szabvány szerint maximum 7,0 (v/v)%-ban keverhető be dízelgázolajokba annak kedvezőtlen tulajdonságai miatt, pl.: rossz tárolási stabilitás, kisebb motorikus teljesítmény. Ezek a tulajdonságok adalékolással (oxidációs stabilitás javítása) csak részben befolyásolhatóak.] Ugyanakkor a

biogázolajok kenőképesége nem megfelelő, ezért kenőképeség javító komponensek kimértékű bekeverése [(pl. biodízel) és/vagy kenőképeség javító adalékolás] szükséges.

Ismételten megköszönöm dr. Bubálik Márk Biráló Úr nagyon hasznos észrevételeit és kérdéseit.

Veszprém, 2022.01.31.

Solymosi Péter

okleveles vegyészmérnök