DOKTORI (Ph.D.) ÉRTEKEZÉS

DÍZELGÁZOLAJOK ALTERNATÍV ALAPANYAG-FORRÁSOKBÓL

Készült
a Pannon Egyetem
Vegyészmérnöki- és Anyagtudományok Doktori Iskola keretében

Készítette:
Tóth Orsolya
okleveles vegyészmérnök

DOI:10.18136/PE.2019.721

Témavezető (2014. február 1-től):
Prof. Dr. habil. Hancsók Jenő
okl. vegyészmérnök, Eur. Ing., D.Sc.

Társtémavezető (2016. június 1-től):
Dr. Holló András
okl. vegyészmérnök, MBA, Ph.D.

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

Veszprém

2019

DÍZELGÁZOLAJOK ALTERNATÍV ALAPANYAG-FORRÁSOKBÓL

Az értekezés doktori (PhD) fokozat elnyerése érdekében készült a Pannon Egyetem Vegyészmérnöki- és Anyagtudományok Doktori Iskolája keretében

bio-, környezet- és vegyészmérnöki tudomány tudományágban

Írta: Tóth Orsolya

Témavezető (2014. február 1-től): Dr. Hancsók Jenő, D.Sc., professor emeritus
Társtémavezető (2016. június 1-től): Dr. Holló András, egyetemi docens

Elfogadásra javaslom (igen / nem)

…….
Dr. Hancsók Jenő
(igen / nem) (témavezető)

…….
Dr. Holló András
(társtémavezető)

A jelölt a doktori szigorlaton ..... %-ot ért el,

Veszprém, ..…….
(a Szigorlati Bizottság elnöke)

Az értekezést bírálóként elfogadásra javaslom:

Bíráló neve: …..... …..... igen /nem

…….
(bíráló)

Bíráló neve: …..... …..... igen /nem

…….
(bíráló)

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

Veszprém, …….
(a Bíráló Bizottság elnöke)

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

Veszprém, …….
(az EDHT elnöke)

Tartalomjegyzék

Bevezetés ... 1
1. IRODALMI ÖSSZEFOGLALÓ ... 2
1.1. Hagyományos gázolaj keverőkomponensek ... 2
1.1.1. Dízelgázolajok iránti igény ... 2
1.1.2. Dízelgázolajok minőségi jellemzőivel szemben támasztott követelmények ... 4
1.1.3. A motorhajtóanyag molekulaszerkezetének hatása a Diesel-motorok működésére ... 5
1.1.4. Hagyományos gázolajfrakciók minőségjavítása ... 6
1.1.5. Hagyományos gázolajfrakciók előállításának ipari megvalósítása ... 9
1.2. Alternatív gázolaj keverőkomponensek ... 10
1.2.1. Alternatív motorhajtóanyagok szabályozása az Európai Unióban ... 10
1.2.2. Alternatív gázolaj keverőkomponensek csoportosítása ... 11
1.2.3. Alternatív dízelgázolaj keverőkomponensek iránti igény ... 12
1.2.4. Gázolaj keverőkomponensek előállítása poliolefin hulladékokból ... 15
1.2.5. Gázolaj keverőkomponens előállítása hulladék zsírsavakból ... 25
1.2.6. Alternatív gázolaj keverőkomponensek előállításának ipari megvalósításai ... 34
1.3. Következtetések az irodalmi összefoglaló alapján ... 39
2. KÍSÉRLETI TEVÉKENYSÉG ... 41
2.1. Célkitűzések ... 41
2.2. Felhasznált anyagok ... 41
2.2.1. Katalizátor ... 41
2.2.2. Alapanyagok ... 42
2.2.3. Felhasznált gázok és segédanyagok ... 45
2.3. Kísérleti berendezés ... 45
2.4. Kísérleti módszer ... 47
2.5. Termékelegy szétválasztás ... 48
2.6. Vizsgálati és számítási módszerek ... 49
3. KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK ... 51
3.1. A hulladék polipropilén termikus krakkolásával előállított nagy olefintartalmú középfrakció és könnyűgázolaj együttes hidrogénezése ... 51
3.1.1. A céltermékek hozamának alakulása ... 52
3.1.2. A céltermékek kéntartalmának alakulása ... 54
3.1.3. A céltermékek aromástartalmának alakulása ... 56
3.1.4. A céltermékek hidrogéntartalmának változása ... 57
3.1.5. A céltermékek alkalmazástechnikai tulajdonságainak változása ... 58
3.2. Hulladék polipropilén termikus krakkolásával előállított középfrakció és nehézgázolaj együttes hidrogénezése ... 61
3.2.1. A céltermékek hozamának alakulása ... 62

3.2.2. A céltermékek kén- és nitrogéntartalmának alakulása ... 63
3.2.3. A céltermékek aromástartalmának változása ... 66
3.2.4. A céltermékek hidrogéntartalmának változása ... 68
3.2.5. A céltermékek alkalmazástechnikai tulajdonságainak változása ... 69
3.3. Nagy zsírsavtartalmú hulladék és könnyűgázolaj együttes hidrogénezése ... 72
3.3.1. A céltermékek hozamának alakulása ... 73
3.3.2. Az oxigéneltávolító reakció utak arányainak változása ... 74
3.3.3. A céltermékek savszámának változása ... 76
3.3.4. A céltermékek kéntartalmának alakulása ... 76
3.3.5. A céltermékek aromástartalmának alakulása ... 78
3.3.6. A céltermékek hidrogéntartalmának változása ... 79
3.3.7. A céltermékek alkalmazástechnikai tulajdonságainak változása ... 80
3.4. Nagy zsírsavtartalmú hulladék és nehézgázolaj együttes hidrogénezése ... 82
3.4.1. A céltermékek hozamának alakulása ... 82
3.4.2. A lejátszódó oxigéneltávolító reakciók ... 83
3.4.3. A céltermékek savszámának változása ... 85
3.4.4. A céltermékek kén- és nitrogéntartalmának alakulása ... 86
3.4.5. A céltermékek aromástartalmának alakulása ... 89
3.4.6. A céltermékek hidrogéntartalmának változása ... 90
3.4.7. A céltermékek alkalmazástechnikai tulajdonságainak változása ... 91
3.5. Hulladék polipropilén termikus krakkolásával előállított középfrakció, nagy zsírsavtartalmú hulladék és nehézgázolaj együttes hidrogénezésének vizsgálata ... 94
3.5.1. A céltermékek hozamának alakulása ... 95
3.5.2. A lejátszódó oxigéneltávolító és olefintelítő reakciók ... 97
3.5.3. A céltermékek savszámának változása ... 99
3.5.4. A céltermékek kén- és nitrogéntartalmának alakulása ... 100
3.5.5. A céltermékek aromástartalmának alakulása ... 106
3.5.6. A céltermékek hidrogéntartalmának változása ... 108
3.5.7. A céltermékek alkalmazástechnikai tulajdonságainak változása ... 109
Összefoglalás ... 115
Új tudományos eredmények ... 119
New scientific results ... 121
Irodalomjegyzék ... 123
Mellékletek ... 135

DÍZELGÁZOLAJOK ALTERNATÍV ALAPANYAG-FORRÁSOKBÓL

TÓTH ORSOLYA
PANNON EGYETEM
MOL ÁSVÁNYOLAJ- ÉS SZÉNTECHNOLÓGIAI INTÉZETI TANSZÉK

KIVONAT

A dolgozat irodalmi részében áttekintette a hagyományos és alternatív dízelgázolaj keverőkomponensek iránti mennyiségi és minőségi igényeket. Röviden bemutatta a dízelgázolajokban előforduló komponensek hatását a Diesel-motorok működésére, a károsanyag-kibocsátására és a jelenleg alkalmazott bio-motorhajtóanyagokat. Részletesen ismertette a hulladék poliolefinek szénhidrogénekké történő átalakításának lehetőségeit, kitért a termikus krakkolással előállított frakciók tulajdonságaira és minőségjavításának szükségességére. Részletesen bemutatta a hulladék zsírsavak szénhidrogénekké történő átalakításának lehetőségeit, kiemelten a hidrogénező oxigéneltávolítást. Összefoglalta a tématerületeken megjelent fontosabb tudományos közleményeket, rámutatott azok hiányosságaira.

A dolgozat kutató tevékenységének fő célkitűzése olyan alternatív komponens-tartalmú dízelgázolaj keverőkomponensek gazdaságos előállításának vizsgálata volt hulladék poliolefin termikus krakkolásából származó középfrakció és/vagy nagy zsírsavtartalmú hulladék katalitikus minőségjavításával, amelynek főbb alkalmazástechnikai tulajdonságai kielégítik az Európai Unióban érvényes szabvány előírásait.

Szulfidált NiMo/Al_2O_3-P katalizátoron vizsgálta az alternatív komponensek bekeverési arányának és a műveleti paraméterek változásának hatását a lejátszódó reakciókra és a keletkező céltermékek minőségére, valamint a különböző finomítatlan kőolajeredetű gázolajfrakciók jellemzőinek hatását is az alternatív komponensek hidrogénezésére. A kísérletek célja volt a különböző komponensek kölcsönhatásainak tanulmányozása is a két alternatív komponens együttes felhasználása során.

Meghatározta a különböző összetételű alapanyagelegyek katalitikus hidrogénezése során előállított céltermék frakció hozamát, szénhidrogén összetételét, a lejátszódó heteroatom-eltávolító és telítő reakciók hatásfokát, valamint termékszabványban előírt főbb alkalmazástechnikai tulajdonságokat; főként a sűrűséget, cetánindexet és a hideg-szűrhetőségi határhőmérsékletet a műveleti paraméterek (hőmérséklet, folyadékterhelés, nyomás, hidrogén/alapanyag arány) változásának függvényében. Az eredmények alapján megállapított olyan műveleti paraméterkombinációt minden alapanyag összetétel esetén, amelyek alkalmazásával jó minőségű alternatív komponens-tartalmú dízelgázolajokat lehet előállítani. Meghatározta azokat a műveleti paraméterkombinációkat és alapanyag összetételt, amellyel a legjobb minőségű célterméket lehet előállítani, ami akár önmagában is alkalmas a közúti közlekedésben alkalmazott Diesel-motorok meghajtására.

DIESEL FUELS FROM ALTERNATIVE FEEDSTOCKS

ORSOLYA TÓTH
UNIVERSITY OF PANNONIA
DEPARTMENT OF MOL HYDROCARBON AND COAL PROCESSING

ABSTRACT

In the literature review of the Ph.D dissertation the main results of change in quantity demand and quality improving of conventional and alternative diesel fuel components were summarised. The effect of the diesel fuel components to the diesel engine operation and pollutants emission from that and the currently used bio-components were presented briefly. The hydrocarbon production from waste polyolefins was described in detail. The properties of the fraction produced by the thermal cracking of waste polyolefins and the necessity of the quality improvement of this fraction were also presented. The hydrocarbon production possibilities from waste fatty acids, especially the hydrodeoxygenation were also described in detail. Furthermore the most important scientific publications in the field were summarised and the deficiencies were highlighted.

The aim of the research work was to investigate the possibilities of alternative component containing diesel fuels production from waste polyolefin sourced gas oil fraction and/or waste fatty acids, which satisfy the diesel fuel standard of the European Union.

The effects of the alternative component blending into the feedstock and the process parameters on the reactions and on the properties of the products were studied on a sulphided $NiMo/Al_2O_3$ catalyst. The effect of the different gas oil fractions on the hydrogenation reactions of the waste sourced components was also investigated. The interactions between different components was also studied during co-processing.

Product yield, hydrocarbon composition, efficiency of heteroatom removal and main properties (density, cetane index, cold filter plugging point) were determined as a function of process parameters (temperature, pressure, liquid hourly space velocity, hydrogen/feedstock volume ratio, and feedstock composition). The most suitable feedstock and process parameters for alternative component containing diesel fuel production with advanced properties were determined based on the experimental results. The feedstock and process parameters for the production of those products were determined, which can be used alone as commercial diesel fuels.

DIESELKRAFTSTOFFEN AUS ALTERNATIVEN ROHSTOFFEN

ORSOLYA TÓTH
PANNONISCHE UNIVERSITÄT
MOL LEHRSTUHL FÜR MINERALÖL UND KOHLEVERARBEITUNG

AUSZUG

Im literarischen Teil der Ph.D. Dissertation wurde ein Überblick über die qualitative und quantitative Nachfrage nach konventionellen und alternativen Dieselkraftstoff-mischungskomponenten gegeben. Der Effekt der Dieselkraftstoffmischungskomponenten für den Betrieb und die Schadstoffemissionen der Dieselmotoren sowie die derzeit verwendeten alternativen Komponenten des Dieselkraftstoffes wurden kurz beschrieben. Die vorgeschlagenen Möglichkeiten, um Paraffin-Kohlenwasserstoffe durch thermisches Kracken von Polyolefin-Abfallen und durch hydrierende Sauerstoffentfernung von Abfallfettsäuren herzustellen, wurden eingehend dargestellt. Die wichtigsten wissenschaftlichen Erkenntnisse der Publikationen im Themenbereich wurden eingehend dargestellt, wobei es auch auf ihre Mängel hingewiesen wurde.

Das Hauptziel der Forschungstätigkeit der Dissertation war, Dieselkraftstoffe mit alternativen Mischungskomponenten aus Grundstoffmischungen, die aus Gasölfraktion des Krackens der Polyolefin-Abfallen und/oder Abfallfettsäuren sowie aus Erdöl gewonnener Gasölfraktionen zusammengesetzt sind, wirtschaftlich herzustellen, die den Vorschreibungen des Dieselkraftstoff-Produktstandards entsprechen.

In diesem Zusammenhang wurden an einem sulfidierten Übergangsmetall/Träger Katalysator ($NiMo/Al_2O_3$) die Effekte des Mischungsverhältnisses der alternativen Komponenten und Veränderungen in Prozessparameterkombinationen auf Produktausbeuten und die Qualitätsmerkmale der Produkte untersucht. Die Effekte der verschiedenen aus Erdöl gewonnenen Gasölfraktionen auf die Hydrierung der alternativen Komponenten wurden untersucht. Der Zweck der Versuche war, die Wechselwirkungen der verschieden Grundstoffkomponenten zu untersuchen.

Die Ausbeute, die Kohlenwasserstoff-Zusammensetzung sowie die wichtigsten analytischen und anwendungtechnisen Merkmalen der - durch die katalytischen Hydrierung verschiedener Rohstoffe hergestellten - Produkten, in Abhängigkeit von Prozessparametern (Temperatur, Druck, Verhältnis des Wasserstoffs/Ausgangsmaterials, Raumgeschwindigkeit) wurden festgestellt. Auf der Grundlage der Untersuchungsergebnisse wurde das zweckmäßigste Zusammensetzung des Ausgangsmaterials und Prozessparameterkombinationen für die Herstellung der umweltfreundlichen Dieselkraftstoffen aus erneuerbaren Rohstoffen festgestellt.

Jelölések és rövidítések jegyzéke

Rövidítés	Jelentés	Jelentés magyarul
BTX	Benzene Toluene Xylene	Benzol Toluol Xilol elegy
C_1-C_4	C_1-C_4 hydrocarbons	C_1-C_4 szénhidrogének
CFI	Cold Flow Improvement	Hidegfolyás javítás
CFPP	Cold Filter Plugging Point	Hidegszűrhetőségi Határhőmérséklet
CO	Carbon Monoxide	Szén-monoxid
CO_2	Carbon Dioxide	Szén-dioxid
DCO_x	Decarbonylation/decarboxylation	Dekarbonilezés/dekarboxilezés
DME	Dimethyl Ether	Dimetil-éter
DODD	Diesel Oil Deep Desulfurization	Dízelgázolaj mély kéntelenítés
DW/DeW	Dewaxing	Paraffinmentesítés
EU	European Union	Európai Unió
FAME	Fatty Acid Methyl Ester	Zsírsav-metil-észter
FCC	Fluid Catalytic Cracking	Fluid katalitikus krakkolás
FFA	Free Fatty Acid	Szabadzsírsav
FHI	Diesel Hydro-upgrading/Isodewaxing	Gázolaj hidrogénezés/izomerizálás
ftf%	Percent recovered	Folyadék térfogatszátalék
FT-IR	Fourier Transform-Infrared	Fourier Transzformációs Infravörös
GC-MS	Gas Chromatography-Mass Spectrometry	Gázkromatográfia-tömegspektroszkópia
GDP	Gross Domestic Product	Bruttó hazai termék
H_2	Hydrogen gas	Hidrogéngáz
H_2S	Hydrogen Sulphide	Kén-hidrogén
HC	Hydrocarbon	Szénhidrogén
HDA/HDAr	Hydrodearomatisation	Hidrogénező aromástelítés
HDO	Hydrodeoxygenation	Hidrogénező oxigéneltávolítás
HDS	Hydrodesulpurisation	Hidrogénező kénmentesítés
HT-GC	High-Temperature Gas Chromatography	Magas hőmérsékletű gáz kromatográfia
HTO	Hydrogenated Natural Oil	Hidrogénezett természetes olaj
KGO	Light Gas Oil	Könnyűgázolaj
LHSV	Liquid Hourly Space Velocity	Folyadékterhelés
MIR	Mid-Infrared spectroscopy	Közép-infravörös spektroszkópia
NaCl	Sodium Chloride	Nátrium-klorid
NGO	Heavy Gas Oil	Nehézgázolaj
NH_3	Ammonia	Ammónia
NO_x	Nitrogen oxides	Nitrogén oxidok
PE	Polyethylene	Polietilén
PET	Polyethylene-terephthalate	Polietilén-tereftalát

PFD	Phase Frequency Detector	Fázis Frekvencia detektor
PM	Particulate Matter	Részecske
PP	Polypropylene	Polipropilén
PPGO	Polypropylene Cracking Fraction	Polipropilén krakkfrakció
PVC	Polyvinyl chloride	Polivinil-klorid
PS	Polystyrene	Polisztirol
SSHT	Single-stage hydrotreating technology	Egylépéses hidrogénező eljárás
TOFA	Tall Oil Fatty Acid	Tallolaj zsírsav
TPH	Total Performance Hydrotreating	Teljes hidrogénezés
UD-HDS	Ultra-Deep Hydrodesulfurization	Mély kéntelenítés
USA	United States of America	Amerikai Egyesült Államok
USY	Ultrastable Y zeolite	Ultrastabilis Y-típusú zeolit
WHSV	Weight Hourly Space Velocity	Tömegterhelés
WWFC	Worldwide Fuel Charter	Világérvényű Motorhajtóanyag Karta

Bevezetés

A dízelgázolajok iránti igény az áruszállítás növekedése miatt fokozódik a világon. Habár a Diesel-motoros személygépjárművek értékesítése a károsanyagok kibocsátási problémái és a nagy városokból történő kitiltás miatt csökken. Ugyanakkor folyamatosan nő a felhasznált alternatív motorhajtóanyag komponensek aránya. Ennek oka, hogy az Európai Unió irányelvekben írja elő a megújítható és alacsony szén-dioxid kibocsátású motorhajtóanyagok arányának növelését 2030-ig. Ezzel egyidejűleg pedig csökkentik az élelmiszer-alapú bio-motorhajtóanyagok arányát. Mindezek miatt fontos az új, hulladék eredetű keverőkomponensek előállításának vizsgálata.

Az Európai Unióban évente több mint 1500 kg/fő hulladék keletkezik, amelyből körülbelül 400 kg/fő lerakóba kerül. Az idevonatkozó irányelv 2020-ra elérendő újrafeldolgozási és hasznosítási célértékeket határoz meg a háztartási hulladék (50%), valamint az építési és bontási hulladék tekintetében (70%).

Európában 2016-ban összesen 27,1 millió tonna műanyag hulladék keletkezett, amelynek 27,3%-a került hulladéklerakóba, 72,7%-ot újrahasznosítottak vagy energetikai célokra használtak fel. A műanyaghulladék feldolgozó technológiák közül szénhidrogének előállítására a kémiai újrahasznosítás intenzíven kutatott terület. Jelenleg a hulladékok körülbelül 1%-a esetén alkalmazzák. A *hulladék poliolefinek krakkolásakor keletkező szénhidrogén elegy* közvetlenül motorhajtóanyag-célú felhasználásra – főleg nagy olefin- és egyéb szennyező-anyag tartalma miatt – nem alkalmas, minőségjavítása szükséges. Ezzel kapcsolatban nagyon kevés kutatási eredmény áll rendelkezésre.

A *nagy zsírsavtartalmú hulladékok* megújítható forrásból származnak. Ígéretes alternatív motorhajtóanyag alapanyagok lehetnek, hiszen szénhidrogének állíthatóak elő belőlük oxigéneltávolító reakciókkal. A zsírsavakból eddig elsősorban biodízel előállíthatóságát tanulmányozták, illetve modell vegyületekkel vizsgálták az oxigéneltávolító reakciókat. A zsírsavak motorhajtóanyag célú hidrogénezéséről kevés közlemény áll rendelkezése, a legtöbb kutatás modellvegyületek átalakításával foglalkozik. Ugyanakkor kisszámú tudományos közleményben foglalkoztak eddig zsírsavak és kőolajfinomítói áramok együttes minőségjavításával.

Az előzőek értelmében jelen dolgozat célja *hulladék polipropilén termikus krakkolásából származó gázolaj forráspont-tartományú frakció* és/vagy *nagy zsírsav-tartalmú hulladék* és nagy kén- és aromástartalmú, finomítatlan gázolajok együttes minőségjavításának vizsgálata volt jó minőségű dízelgázolaj keverőkomponensek előállítására.

1. IRODALMI ÖSSZEFOGLALÓ

Az első fejezetben a hagyományos dízelgázolajok iránti mennyiségi igényeket és minőségi követelményeket, főbb minőségjavítási lehetőségeiket, valamint ezen motorhajtóanyagok minőségének Diesel-motorok működésére gyakorolt hatását foglalom össze. Ezután ismertetem az alternatív dízelgázolaj keverőkomponensek iránti igényeket és előállításuk főbb lehetőségeit. Kiemelten bemutatom a hulladék poliolefinek termikus krakkolásából származó középpárlatok és nagy zsírsavtartalmú elegyek katalitikus minőségjavításával nyerhető gázolajfrakciók előállítási lehetőségeit és jellemzőit.

1.1. Hagyományos gázolaj keverőkomponensek

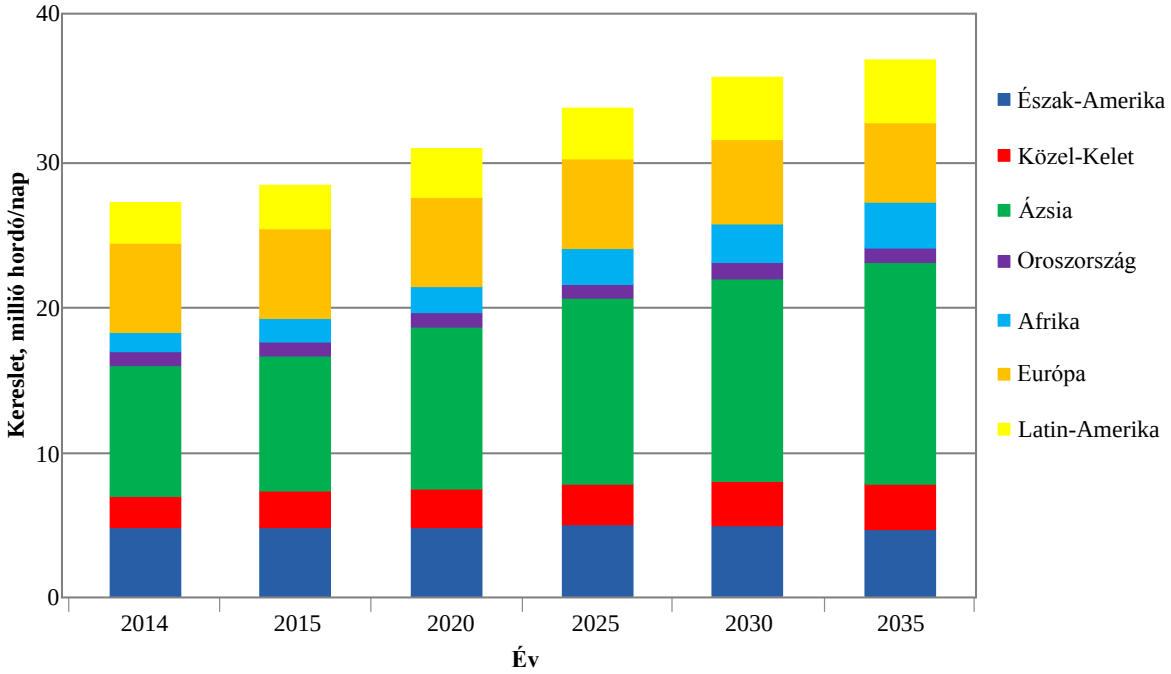
A szakirodalmi összefoglaló első fejezetében a kőolajeredetű dízelgázolajokkal szemben támasztott igényeket, és az igényeknek megfelelő mennyiségű és minőségű keverőkomponensek előállítási lehetőségeit ismertetem.

1.1.1. Dízelgázolajok iránti igény

A közúti közlekedésben felhasznált dízelgázolaj iránti igény – részben a korszerű motorkonstrukciók, részben az alternatív meghajtási módok és hajtóanyagok miatt – stagnál, illetve enyhe csökkenést mutat Európában. Ezen fejlesztések fő hajtóereje a CO_2 kibocsátás csökkentése. A világon azonban – a fejlődő országok növekvő felhasználása miatt – az igény továbbra is nő. A szállítás növekedése és a hajózási dízelként felhasznált hajtóanyagok iránti minőségi követelmények szigorodása miatt a kis kéntartalmú gázolajok iránti igény szintén nő [1].

A gazdasági világválságot követő visszaesés után, 2014-ben volt először jelentős gazdasági növekedés Európában, nőtt a GDP és az ipari termelés is, ennek következtében fellendült az építőipar és a közlekedés is. A javuló gazdasági helyzet miatt nőtt a személygépjármű eladások száma. Ez mind hozzájárult a motorhajtóanyag felhasználás növekedéséhez is [2].

A közúti közlekedésben felhasznált dízelgázolaj mennyiségének alakulását mutatja be az 1. ábra. Bár Európában a várható tendencia 2025 után csökkenő, a világ többi részén, elsősorban az Ázsiában várható fellendülés miatt az összesen felhasznált dízelgázolaj mennyiségének növekedése várható 2035-ig [3].



1. Ábra
A közúti közlekedésben felhasznált gázolaj iránti igény alakulása régiónként

Ázsia lesz a piacvezető, de Afrikában várható a leggyorsabb ütemű növekedés. A károsanyag-kibocsátás miatt a dízelüzemű személygépjárművek számának az Európában tapasztalt mértékű növekedése nem várható a világ többi részén, a növekedést elsősorban a haszongépjárművek dízelgázolaj felhasználása okozza. A „tisztább” hajózási hajtóanyagok (legfeljebb 0,5% kéntartalom) elterjedésétől is a dízelpiac növekedését várják, hiszen a közép-desztillátumokkal részben helyettesíthetőek a nehezebb hajódízelek, bunkerolajok [3].

A globális dízelgázolaj kereskedelem 2015-ös alakulását foglalja össze az 1. táblázat. Kiemelkedő Európa import-függősége, jóval meghaladja a többi feltüntetett régióét. Európa energiafüggőségének csökkentését is segíti az alternatív, helyi alapanyagok felhasználásával előállítható motorhajtóanyagok részarányának növelése [3].

Várhatóan tovább szigorodnak a dízelgázolaj iránti minőségi követelmények világszerte, elsősorban a kéntartalomra és az aromástartalomra (elsősorban többgyűrűs) vonatkozó előírások. Bár az Európai Unióban 2008 óta 10 mg/kg a megengedett legnagyobb kéntartalom, a fejlődő országokban még ennél magasabb ez az érték. A kéntartalom és az aromástartalom előírások szigorításával a hidrogénező eljárások fejlesztésére, a mennyiségi igények növekedésével a konverziós eljárások fejlesztésére kényszerítik a kőolajfinomítókat.

1. Táblázat
A regionális dízelgázolaj kereskedelem 2015-ben, 10^6 t/év

Exportáló régió	Európába	Közel-Keletre	Ázsiába	Észak-Amerikába	Afrikába	Latin-Amerikába	Oroszországba
Afrika				0,15			
Ázsia	3,89	2,92		0,49	10,22	1,89	2,45
Európa		0,97	0,15	0,97	8,27	1,46	1,46
Latin-Amerika	0,97			0,49			
Közel-Kelet	5,35		0,97	0,15	16,53	14,11	
Észak-Amerika	11,19		0,97		0,97	33,94	0,15
Orosz-ország	43,31	4,38	2,49	1,46			

1.1.2. Dízelgázolajok minőségi jellemzőivel szemben támasztott követelmények

A világ különböző területein a dízelgázolajokkal szemben támasztott követelmények alapvetően hasonlóak (1. melléklet). Az EU-ban, az USA-ban és Japánban is szabvány írja elő – többek között – a cetánszám és cetánindex, valamint a kéntartalom értékeket. A dízelgázolajokkal szemben támasztott egyik legfontosabb követelmény, hogy azok a belsőégésű motorok speciális körülményei között alkalmasak legyenek energiaátadásra [4]. E tulajdonság meghatározására szolgál a cetánszám és a cetánindex. A nagyobb cetánszám lehetővé teszi a Diesel-motor gyorsabb indítását, így befolyásolja a hidegindítást, a károsanyag-kibocsátást és az égési zajt. Mivel a nagyobb cetánszámú dízelgázolaj égési tulajdonságai jobbak, így lehetővé válik, hogy a motorban kevesebb ciklus játszódjon le tökéletlen vagy részleges égéssel. Ez a menetstabilitás növekedéséhez és kisebb zajhoz vezet, valamint kevesebb elégetlen szénhidrogén kerül a kipufogógázba és így a környezetbe [5, 6]. A kis kéntartalom nemcsak az SO_x kibocsátás szempontjából fontos tulajdonság. A gépjárművek utóátalakító katalizátorait is mérgezik a kénvegyületek, ezáltal nő a károsanyag-kibocsátás [4]. Ezenkívül korróziót is okoznak és csökkentik a motorolajok bázikus tartalékát.

1.1.3. A motorhajtóanyag molekulaszerkezetének hatása a Diesel-motorok működésére

A Diesel-motorokban a motorhajtóanyag spontán gyullad a befecskendezést követően. Az égés során hirtelen megnő az égéstér hőmérséklete és nyomása. A hirtelen, túl nagy nyomásemelkedés a motor kopogását okozhatja. A nagy cetánszámú motorhajtóanyag már azelőtt begyullad, hogy a teljes befecskendezett mennyiség az égéstérbe kerülne. Kisebb a gyulladási késedelem, így fokozatosabb égés és nyomásnövekedés következik be, ezzel csökken a kopogás mértéke. A cetánszám a kémiai összetételtől függ [7]. A gázolajok cetánszámának növelésére alkalmaznak adalékokat, a cetánindex értéke azonban nem javítható adalékolással [5]. A cetánszám növelésével csökken az NO_x kibocsátás is [6].

Amikor a motorhajtóanyag befecskendezése megtörténik a hengerbe, megtörténik az elporlasztása és elkezd párologni. A levegő/motorhajtóanyag arány nem egységes a hengerben, de égés (oxidáció) csak egy bizonyos arány mellett következik be. Ha az égés nem teljes, akkor az elégetlen vagy részben elégetlen molekulák növelik a szénhidrogén kibocsátást. Ha a levegő és a motorhajtóanyag keveredése nem tökéletes az oxigénhiányos helyeken tökéletlen az égés, így koromszerű részecskék keletkeznek, amelyek agglomerálódhatnak és elégetlen motorhajtóanyag is megtapadhat a felületükön. Így látható füst keletkezik a kipufogógázban. A kéntartalom és a (többgyűrűs) aromástartalom növelése fokozza az NO_x- és a részecske-kibocsátást [6, 7].

Az egyre szigorodó károsanyag-kibocsátásra vonatkozó előírások és környezetvédelmi okok miatt olyan motorhajtóanyagokat kell előállítani, melyek a lehető legkisebb NO_x és részecske kibocsátással rendelkeznek. A dízelgázolajok esetén Hellier és munkatársai vizsgálták a különböző molekulaszerkezetű motorhajtóanyagok hatását a Diesel-motorok működésére és kibocsátására. Megállapították, hogy a molekula egyenes szénláncának növelésével csökken a gyulladási késedelem alkánok, alkének, zsírsav-észterek és alkoholok esetében is [8]. Ez a megállapítás összhangban van a normál-paraffinok cetánszámával, ami szintén nő a szénatomszám növekedésével [9].

Megállapították továbbá, hogy a kettőskötés jelenléte az alkil-láncban megnöveli a gyulladási késedelmet, méghozzá egyenesen arányosan a telítetlenség mértékével a molekulában, függetlenül annak szénatomszámától. Szintén növeli a gyulladási késedelmet az oxigén jelenléte a funkciós csoportban, illetve az aromás molekulák jelenléte. A gyulladási késedelem növekedésével nő az NO_x kibocsátás, mert több idő áll rendelkezésre az égés előtt a levegő és a motorhajtóanyag keveredésére, és így nő a hőmérséklet a

hengerben. A termikus NO_x adja a kibocsátás legnagyobb részét, ezért a hőmérséklet emelkedésével jelentősen nő ennek értéke [9]. Az NO_x kibocsátás szintén nő az aromás vegyületek alkil-láncainak számának és hosszának növekedésével [10].

Ugyanakkor a gyulladási késedelem növelése a részecske-kibocsátás csökkenését eredményezi, mert a magasabb hőmérséklet miatt nagyobb mértékben játszódik le a korom oxidációja. A koromképződésre való hajlamuk alapján az egyes szénhidrogéntípusok sorrendje a következő: n-paraffinok < izoparaffinok < olefinek < cikloparaffinok < acetilének < aromások. A n-paraffinok szénláncának, valamint az esetleges elágazások számának növekedésével nő a részecske-kibocsátás [11]. Ez a hatás azonban csak akkor jelentős, ha a motorhajtóanyag kis mennyiségben tartalmaz aromásokat. Kimutatták, hogy az elágazó és ciklikus paraffin vegyületek jelenléte növeli a részecske-kibocsátást, mert szerkezetük kedvez az elővegyületek kialakulásának [12]. A telítetlenség mértékének növekedése, és az aromás vegyületek gyűrűszámának növekedése is növeli a részecske-kibocsátást [9].

Károsanyag-kibocsátás szempontjából tehát a Diesel-motorok legkedvezőbb hajtóanyagai az egyenes láncú normál-paraffin szénhidrogének, legkevésbé kedvezőek pedig a többgyűrűs aromás szénhidrogén vegyületek. Ez összhangban van az egyes molekulatípusok cetánszámával is. A normál-paraffinok ugyanakkor hidegfolyási tulajdonságaik alapján önmagukban nem megfelelő dízelgázolaj komponensek, mert magas a fagyáspontjuk. Olyan optimális összetételű gázolaj keverőkomponenseket kell előállítani, amelyek a szabványos előírásoknak való megfelelőség mellett a lehető legkisebb károsanyag-kibocsátást eredményezik. Ilyenek a molekulaszerkezetükben nagy hidrogéntartalmú izoparaffinok.

1.1.4. Hagyományos gázolajfrakciók minőségjavítása

A heteroatomok eltávolítása környezetvédelmi szempontból és a gépjárművek működésének biztosítása miatt is fontos. A kéntartalom az előírt legfeljebb 10 mg/kg határérték felett károsíthatja a gépjárművek utóátalakító katalizátorát is, korróziót okozhat és hozzájárul a savas esők kialakulásához. A heterociklikus nitrogéntartalmú vegyületek csökkenthetik a tárolási stabilitást valamint a motorolaj stabilitását és élettartamát. A bázikus nitrogéntartalmú vegyületek csökkentik a minőségjavító technológiák savas katalizátorainak élettartamát, továbbá növelik az NO_x kibocsátást. Jelenlétük gátolja a heterociklikus kénvegyületek hidrogénező úton történő kéntelenítési reakcióinak

lejátszódását. Az oxigéntartalmú vegyületek csökkentik az energiatartalmat, az oxidációs és a termikus stabilitást. Ezért szükséges ezen heteroatomot tartalmazó vegyületek, vagy a vegyületből a heteroatomok eltávolítása minden motorhatóanyag típus előállítása esetén. Bár többféle eljárás is létezik ennek a megvalósítására, a kőolajiparban szinte kizárólag a katalitikus hidrogénező heteroatom-eltávolítást alkalmazzák, mert így lehet gazdaságosan megfelelő minőségű és mennyiségű termékeket előállítani [13].

A hidrogénező kéneltávolítás katalizátorai elsősorban átmenetifém-szulfidok, az iparban főként a kobalttal vagy nikkellel promoveált, szulfidált állapotú molibdén- vagy volfrám katalizátorokat alkalmazzák: $CoMo/Al_2O_3$ katalizátorokat kéntelenítésre, $NiMo/Al_2O_3$ katalizátorokat a mély kéntelenítésre valamint a nitrogéneltávolításra és az aromástelítésre. A γ-Al_2O_3 hordozó nagy fajlagos felülete és összes pórustérfogata, valamint mechanikai- és hőstabilitása miatt terjedt el. A korszerű kéntelenítő katalizátor előállítása során adalékként leggyakrabban foszfort alkalmaznak, ami növeli a fémdiszperziót és a Brönsted-savasságot, így növeli a katalizátorok, elsősorban a NiMo aktivitását [14, 15].

A legnehezebben kénteleníthető vegyületek az alkil-lánco(ka)t a kénatomhoz közel tartalmazó dibenzo-tiofének (sztérikus gátlás) [16]. A kőolajfinomítói középpárlatok esetében az átlagos forráspont növekedésével nő ezen komponensek koncentrációja. Kétféle úton mehet végbe belőlük a kénatom eltávolítása; direkt úton hidrogenolízissel vagy az egyik aromásgyűrű hidrogénezésén keresztül. A dibenzo-tiofén esetében általában a direkt úton játszódik le a reakció, de az alkil szubsztituensek csökkentik ennek a reakcióútnak a sebességét. Mivel a NiMo katalizátorokon a hidrogénező út a preferált, ezért nagyobb aktivitást mutatnak a sztérikusan gátolt vegyületek kéntelenítése során [17]. A kénvegyületek adszorpciója a fémes helyeken történik [18].

A nitrogéntartalmú vegyületek adszorpciója erősebb a katalizátor aktív helyeire, mint a kén- és oxigéntartalmú, aromás valamint olefin vegyületeké, de a hidrogénezésük lassabban megy végbe. Így a nitrogéneltávolítási reakciók jelentősen befolyásolják a többi hidrogénező reakció lejátszódását [19 – 23]. A nitrogéntartalmú vegyületek heteroatom-eltávolítása megy végbe legnehezebben a kőolajfinomítói áramokban. A H_2S jelenléte kedvező hatással van a nitrogéneltávolító reakciókra, mert bár gátolja a hidrogénezést, de elősegíti a hidrogenolízist [24]. A nitrogéntartalmú vegyületek heteroatom-eltávolító reakcióinak lejátszódása azért megy végbe nehezebben, mert azok nagyon bonyolult, sok köztitermékeken keresztül lejátszódó reakciók. A keletkező köztitermékek pedig sok esetben más tulajdonságokkal rendelkeznek, mint a kiindulási vegyület. Például a kinolin

hidrogénezése során keletkező köztitermékek (5,6,7,8-tetrahidrokinolin, 2-propilanilin, 1,2,3,4-tetrahidrokinolin, dekahidrokinolin), melyek további reakciói más-más aktív helyeken játszódnak le, valamint különböző adszorpciós állandóval rendelkeznek, különböző reaktivitásúak, és így eltérő a további átalakulásuk reakciósebessége is. Összességében a bruttó nitrogéneltávolító reakciók lassan játszódnak le [25]. A bázikus nitrogén vegyületek a legerősebb kéntelenítő inhibitorok. A nitrogéntartalmú vegyületek gátló hatása már 5 mg/kg koncentrációnál jelentkezik, és nagyobb lesz a koncentráció növekedésével [21].

A heteroatomok eltávolítása mellett fontos a gázolajfrakciók aromástartalmának csökkentése is. A kisebb aromástartalom előnyei a nagyobb cetánszámból adódó jobb gyulladási hajlam, a nagyobb hidrogéntartalomból adódó tökéletesebb égés. A tökéletesebb égés és az alacsonyabb lánghőmérséklet következtében csökken a károsanyag-, részecske- és NO_x kibocsátás, továbbá a gépjárművek zajkibocsátása is [26 – 28].

Az aromások hidrogénezése erősen exoterm folyamat, a hőmérséklet növelésével a hidrogénezés egyensúlya a kiindulási vegyületek irányába tolódik el [29]. Fémszulfid katalizátorokon történő hidrogénezés során az aromás vegyületek reaktivitását növeli az alkil-csoportok jelenléte, mert segíti a π-elektronrendszer delokalizációját. Így csökken a π-elektronrendszer adszorpciójának erőssége a molekulában. Ugyanakkor a benzol homológjai nehezebben hidrogénezhetőek, mint a benzol, mert az alkil-csoport jelenléte miatt a hidrogén molekulák adszorpciója nehezebb a katalizátor felületén [30, 31].

A többgyűrűs aromások egygyűrűs aromásokká történő hidrogénezése gyorsabban játszódik le, mint az egygyűrűsöké. Ennek oka, hogy a többgyűrűs aromások esetén a delokalizált π-elektronfelhő torzul. Kettőnél több gyűrű esetén a „belső” elhelyezkedésű gyűrűk aromás jellege torzul legnagyobb mértékben, ezért ezeket a legkönnyebb hidrogénezni. A többgyűrűs aromások hidrogénezése során hidrogénező, vázátrendező, gyűrűnyitó és krakkoló reakciók sorozata játszódik le párhuzamosan vagy egymást követően, a katalitikus rendszertől függő mértékben [32, 33].

A heteroatom-tartalmú vegyületek kompetitív adszorpció révén gátolják az aromások hidrogénezését. Bár az átmenetifém-tartalmú katalizátorok aromástelítő hatékonysága viszonylag kicsi (20 – 60%), de mégis fontos, mert a mély kéntelenítés során a sztérikusan gátolt kénvegyületekből a kénatom eltávolítása az egyik aromásgyűrű hidrogénezésén keresztül történik. Legnagyobb aromáshidrogénező hatékonysága a $NiMo/Al_2O_3$ katalizátoroknak van az átmenetifémek közül, mert a nikkel és a molibdén közötti

kölcsönhatás miatt az aromások erősebben adszorbeálódnak a katalizátor felületén. Ez okozza a heteroatom-eltávolító reakciók aromások jelenlétében történő visszaszorulását ezen katalizátorokon [24].

1.1.5. Hagyományos gázolajfrakciók előállításának ipari megvalósítása

A gázolajok hidrogénező heteroatom-eltávolítására alkalmazott katalitikus eljárások felépítése hasonló. Az alapanyagot összekeverik a külső és recirkuláltatott H_2 gázzal, csőkemencében előmelegítik (320 – 380 °C-ra), majd a 40 – 80 bar nyomáson üzemelő reaktorba vezetik. A reakciók lejátszódása után az elegyet nagynyomású szeparátorban gázra és folyadékra választják szét. A gázáramból aminos mosással eltávolítják az ammóniát és a kén-hidrogént, majd a hidrogéndús gázt recirkuláltatják. A folyadékot stabilizáló kolonnában fűtőgáz, benzin és kéntelenített gázolajfrakciókra választják szét. Többféle cégnek van ilyen technológiája; például UOP, Axens, Shell, ExxonMobil, Haldor Topsoe, Albemarle, stb.. Az eljárás sikerességéhez a megfelelő katalizátor alkalmazásán kívül nagyon fontos a megfelelő műveleti paraméterkombináció kiválasztása is [4].

Középpárlatok aromástartalom csökkentését általában egylépéses vagy kétlépéses eljárással lehet megvalósítani. Egylépéses technológiát főleg nagy heteroatom-tartalmú alapanyagok esetén alkalmaznak. A technológia reaktorában általában átmenetifém-tartalmú katalizátort használnak 300 – 360 °C hőmérséklet, 40 – 80 bar nyomás, 1,0 – 2,0 h^{-1} folyadékterhelés, 400 – 800 Nm^3/m^3 hidrogén/alapanyag térfogatarány mellett. Ilyen esetekben a nagymértékű heteroatom-eltávolítás mellett részleges aromástelítés is lejátszódik. Kétlépéses technológia esetén az első lépés az előzőben ismertetetthez hasonló (viszonylag nagyfokú kéntelenítés 10 – 200 mg/kg-ig). A második lépésben nemesfém-tartalmú katalizátort és enyhébb körülményeket (260 – 330 °C, 35 – 80 bar) alkalmaznak. Ekkor a nagymértékű aromástelítés mellett további mély heteroatom-eltávolítás is lejátszódik, amelynek kedvez az alacsonyabb hőmérséklet az aromás reakciók exoterm hőszínezete miatt. 80 – 90% aromástelítési hatékonyság esetén a cetánszám növekedése 8 – 22 egység is lehet [4, 34, 35].

Néhány jelentősebb, hagyományos gázolaj minőségjavító technológiát a 2. mellékletben foglaltam össze [36 – 59].

1.2. Alternatív gázolaj keverőkomponensek

A szakirodalmi összefoglalónak ebben a fejezetében az alternatív dízelgázolaj keverőkomponensekkel szemben támasztott követelményeket és igényeket, továbbá az eddig ipari méretekben megvalósított előállítási lehetőségeket mutatom be. Ezen kívül ismertetem a hulladék poliolefinek termikus krakkolásával nyert frakciók és a zsírsavtartalmú hulladék elegyek minőségjavítási lehetőségeit.

1.2.1. Alternatív motorhajtóanyagok szabályozása az Európai Unióban

Európa energia-importfüggésének csökkentésére való törekvések és környezetvédelmi okok vezettek olyan EU irányelv megalkotásához, amely tisztázza a különböző nyersanyagforrásokból előállított motorhajtóanyagokkal kapcsolatos alapfogalmakat, valamint szabályozza azok felhasználhatóságát és elszámolhatóságát is [60]. Ennek értelmében három különböző csoportba sorolhatóak az alternatív eredetű motorhajtóanyagok:

- „bio-motorhajtóanyagok”: a biomasszából előállított folyékony vagy gáz halmazállapotú, a közlekedésben használt motorhajtóanyagok,
- „nem biológiai eredetű, folyékony vagy gáznemű, megújuló energiaforrásokból származó motorhajtóanyagok”: a bio-motorhajtóanyagok kivételével azon folyékony vagy gáznemű motorhajtóanyagok, amelyek energiatartalma a biomasszától eltérő megújuló energiaforrásokból származik, és amelyeket a közlekedés/szállítás területén használnak,
- „fejlett bio-motorhajtóanyagok”: az alábbi alapanyagokból előállított bio-motorhajtóanyagok:
  - termesztett algák,
  - vegyes kommunális hulladék megfelelő biomassza hányada,
  - magánháztartásokból származó meghatározott biohulladék,
  - ipari hulladék biomassza hányada, amely nem alkalmas az élelmiszer- vagy takarmánynövény-termesztésben való felhasználásra,
  - szalma,
  - állati eredetű trágya és szennyvíziszap,
  - pálmaolaj prés „effluense” (melléktermék) és pálmatermés üres héja,
  - tallolaj és „tallolaj-szurok” (maradék),
  - nyers glicerin,

  - kipréselt cukornád,
  - szőlőtörköly és borseprő,
  - dióhéj,
  - háncs és héj,
  - lemorzsolt kukoricacső,
  - erdőgazdálkodásból és az erdőgazdálkodással kapcsolatos iparágakból származó hulladékok és maradékanyagok biomassza hányada,
  - egyéb nem élelmezési célú cellulóztartalmú anyagok,
  - egyéb lignocellulóz-tartalmú anyagok,
- nem „fejlett bio-motorhajtóanyagok”, de még kétszeres súllyal számítanak: az alábbi alapanyagokból előállított bio-motorhajtóanyagok:
  - használt sütőolaj,
  - veszélyes hulladéknak számító állati eredetű zsiradékok.

Az EU a tervek szerint korlátozza az élelmiszer- és takarmánynövényekből előállított bio-motorhajtóanyagok részarányát 7%-ban (2020) a közúti és vasúti közlekedésre vonatkoztatva. Ugyanakkor a fejlett bio-motorhajtóanyagok részarányának növelését írják elő 0,2%-ról (2022) 1,0%-ra (2025), majd 3,5%-ra (2030). A fentiekben felsorolt alapanyagokból előállított, fejlett bio-motorhajtóanyagok duplán számíthatóak be az előírt részarányok számításakor [60].

A bio-motorhajtóanyagok előállítására szolgáló, korlátozott mértékben beszámítható alapanyagok: a cukornád vagy cukorrépa cukorrá való feldolgozásának melléktermékeként keletkező melasz.

Az Európai Parlament felülvizsgálata alatt van az együttes átalakítás beszámítása. Eddig a fosszilis eredetű alapanyaggal együtt feldolgozott biomassza alapanyag arányát vették figyelembe minden termék esetén, amelyet az üzem előállított [60].

1.2.2. Alternatív gázolaj keverőkomponensek csoportosítása

Az alternatív motorhajtóanyag keverőkomponensek egy lehetséges csoportosítása látható a 2. táblázatban [61]. Ezek közül gázolajfrakciókhoz főként a biodízeleket, a szintetikus gázolajat és a biogázolajat keverik hozzá. A biodízelek különböző növényolajokból vagy állati zsiradékokból állíthatóak elő (a zsírsavak észterezésével és/vagy trigliceridek metanollal történő átészterezésével). A szintetikus gázolajat Fischer-Tropsch szintézissel állítják elő biomassza, földgáz, kőszén, hulladékok vagy petrolkoksz elgázosításakor keletkező szintézisgázból. Nemcsak keverőkomponensként, de önálló

hajtóanyagként is alkalmazhatóak, mivel nagy a cetánindexük és jól égnek, valamint gyakorlatilag kén- és aromásmentesek. A biogázolaj normál- és izoparaffinok elegye, amelyet természetes és hulladék zsírsavak és/vagy trigliceridek megfelelő körülmények között történő hidrogénezésével (speciális hidrokrakkolásával) állítanak elő. Ez szintén kiváló felhasználási tulajdonságokkal rendelkezik [62].

2. Táblázat
Az alternatív forrásból származó hajtóanyagok csoportosítása

GENERÁCIÓK			
Első	**Második**	**Harmadik**	**Negyedik**
• bioetanol • növényolajok • biodízelek • előzőek + kőolaj-alapanyagú hajtóanyagok elegyei	• biogázolajok, bioJET (trigliceridek hidrogénezése és izomerizálása) • bioetanol lignocellulózból • biobutanol • biokomponensek molekula-alkotóként • biometán (biogáz)	• szintetikus (bio)benzin és gázolaj szintézisgázból • szintetikus benzin és gázolaj (lepárlási bioolajok hidrokrakkolása) • bioparaffinok cellulózból, szénhidrátból • dimetil-éter (DME)	• (bio)hidrogén • szintetikus (bio)metán • e-hajtóanyagok • (bio)metanol • (bio)elektromos áram (közvetett módon energiatelepekhez) • ɤ-valero-lakton • még nem ismertek

A zsírsav-metil-észter (FAME) főként növényi alapanyagból készül, így környezet-terhelő hatása kisebb, mint a szénhidrogén alapú motorhajtóanyagoké, életciklusa alatt kisebb a CO_2 kibocsátása is (ha a földhasználat megváltozásából eredő hatásokat nem vesszük figyelembe). Bekeverhetőségének mennyisége mégis korlátozott (legfeljebb 7,0 tf%, MSZ EN 590:2017). Ennek oka, hogy a biodízel több hátrányos tulajdonsággal rendelkezik: olefines kettőskötéseket és észterkötéseket tartalmaz. Ezek hőre és oxidációra érzékenyek, illetve könnyen hidrolizálnak [63]. További hátrányuk hogy energiatartalmuk kisebb a hagyományos gázolajokénál, valamint nem megfelelő tárolási stabilitással rendelkeznek [64, 65].

1.2.3. Alternatív dízelgázolaj keverőkomponensek iránti igény

2015-ben az Európai Unióban a felhasznált fejlett bio-hajtóanyagok mennyisége körülbelül 0,83% volt, 2016-ban és 2017-ben ez 1,2%-ra nőtt. A dízelgázolajba bekevert biodízel aránya 2015-ben még 6,5 e%, 2016-ban már csak 5,8 e%, 2017-ben pedig 4,1 e%

volt; 2011 óta már hidrogénezett természetes olajat is alkalmaznak. Motorbenzinekben a hagyományos mellett cellulóz-eredetű bioetanolt is felhasználnak. Az EU a legnagyobb biodízel gyártó a világon, és a biodízel az EU legjelentősebb bio-motorhajtóanyaga, a piac 75%-át teszi ki. A biodízel és a hidrogénezett természetes olaj piaci helyzetét az EU-ban a 3. táblázat mutatja be [66].

3. Táblázat
A biodízel és a hidrogénezett természetes olaj (HTO) helyzete (10^6 t)

Év	**2011**	**2012**	**2013**	**2014**	**2015**	**2016**	**2017**
Előállítás	10,07	9,93	10,42	11,89	12,42	12,30	12,92
amelyből HTO	0,22	0,62	1,12	1,67	1,80	1,90	2,01
Import	2,66	2,87	1,21	0,55	0,47	0,50	1,17
Export	0,09	0,10	0,36	0,16	0,21	0,35	0,35
Felhasználás	12,6	12,7	11,3	12,2	12,7	12,5	13,4
Gyártókapacitás, biodízel (10^6 t)							
Üzemek száma, db	266	264	245	220	201	196	190
Névleges kapacitás	22,2	22,4	22,0	19,9	19,3	18,9	18,5
Kapacitás kihasználás, %	44,5	41,5	42,2	51,3	55,1	55,1	58,9
Gyártókapacitás, HTO							
Üzemek száma, db	4	4	5	10	11	11	12
Névleges kapacitás	1,32	1,32	1,42	2,20	2,64	2,64	2,68
Kapacitás kihasználás, %	16,4	47,2	79,0	76,0	68,1	71,9	75,0
Felhasznált alapanyagok, biodízel + HTO (10^6 t)							
Repceolaj	6,24	5,96	5,24	5,69	5,77	5,47	5,63
Használt sütőolaj	0,64	0,71	1,07	1,76	2,20	2,41	2,64
Pálmaolaj	0,87	1,37	2,08	1,99	2,05	2,05	2,18
Szójabab olaj	0,87	0,67	0,80	0,77	0,47	0,56	0,64
Állati zsírok	0,32	0,33	0,39	0,86	0,94	0,74	0,75
Napraforgó olaj	0,25	0,27	0,26	0,28	0,18	0,22	0,14
Egyéb (fenyőolaj, tallolaj, zsírsavak)	0,00	0,06	0,14	0,31	0,34	0,45	0,51
Piaci részesedés, biodízel + HTO (10^6 t)							
Biodízel + HTO, közúti használat	11,9	12,6	11,3	12,5	12,2	12,1	13,0
Gázolaj, közúti használat	160,1	157,2	157,3	161,5	165,7	170,9	174,8
Bekeverési arány, %	7	7,6	6,9	7,4	7,1	6,8	7,2
Gázolaj, összesen	204,5	201,1	200,4	200,6	206,7	210,1	214,4

Hidrogénezett természetes olajat az EU néhány országában állítanak elő (4. és 5. táblázat), Spanyolországban a HTO előállítása hagyományos motorhajtóanyagokkal történő együttes hidrogénezés során történik. Új, növényolaj hidrogénező üzemek kezdik meg működésüket várhatóan 2020-ban Olaszországban, Svédországban és Franciaországban, így az előállító kapacitás 3 millió tonnára nő [66].

4. Táblázat
Hidrogénezett természetes olaj (HTO) előállítás az EU-ban (10^6 t)

Év	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016
Hollandia	0,00	0,00	0,32	0,68	0,79	0,93	0,90
Olaszország	0,00	0,00	0,00	0,00	0,25	0,25	0,25
Finnország	0,28	0,19	0,25	0,30	0,34	0,42	0,42
Spanyolország	0,00	0,02	0,06	0,14	0,29	0,20	0,32
Összesen	0,28	0,22	0,62	1,12	0,97	1,80	1,90

Gázolaj keverőkomponensként alkalmazható bio-motorhajtóanyagot elsősorban repceolajból állítanak elő az EU-ban, mert a repcéből nagy hozammal nyerhető ki az olaj, és helyi nyersanyagot lehet felhasználni. Második helyen áll a pálmaolaj, amelyet elsősorban HTO előállítására használnak fel (ennek felhasználását azonban a jövőben korlátozni, illetve tiltani fogják). A harmadik legfontosabb alapanyag a használt sütőolaj, amelyből az előállított hajtóanyag jelenleg kétszeres súllyal vehető figyelembe a hulladék eredete miatt. Ezen kívül az így történő felhasználása a veszélyes hulladék kezelésének problémájára is megoldást nyújt [66].

5. Táblázat
Működő hidrogénező üzemek az EU-ban HTO előállítására

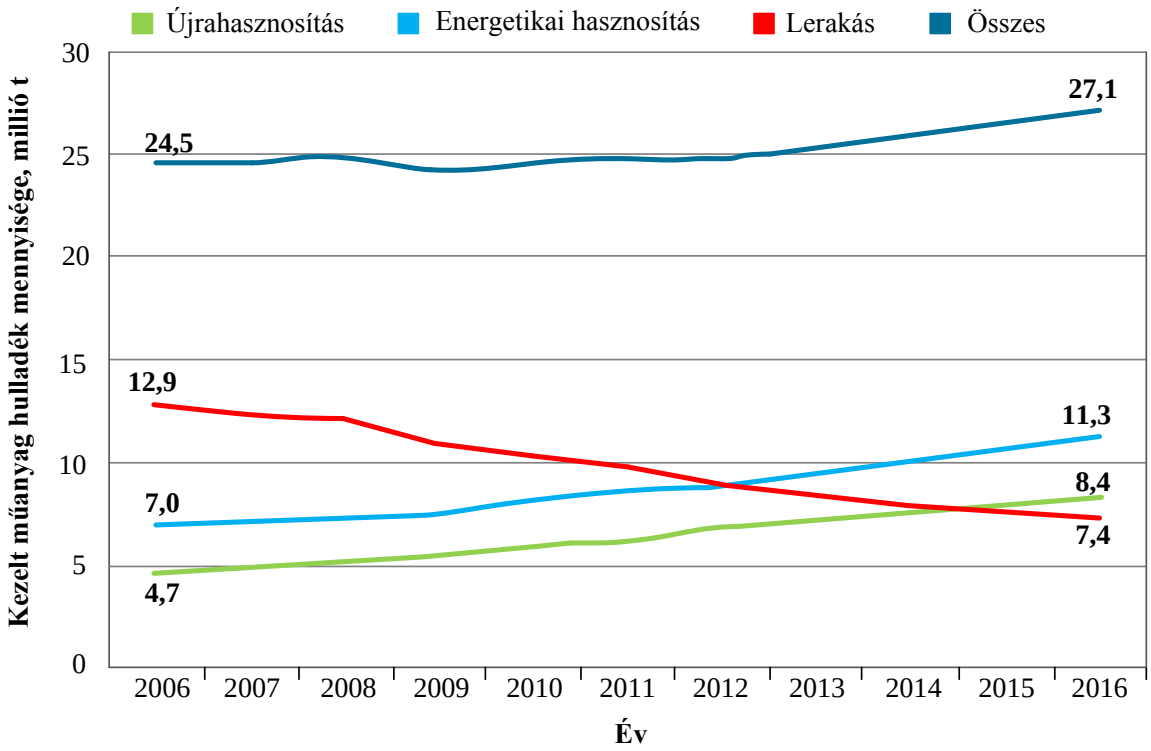
Ország	Alapanyag	Kapacitás, millió l/év	Üzemindítás éve
Finnország	Olajok és zsírok	0,33 (2 sor)	2007
Spanyolország	Olajok és zsírok	0,73 (7 üzem)	2011
Hollandia	Olajok és zsírok	1,00	2011
Olaszország	Pálmaolaj	0,36	2014
Finnország	Tallolaj	0,09	2015
Olaszország	Olajok és zsírok	0,53	2018
Franciaország	Olajok és zsírok	0,50	2018
Svédország	Tallolaj	0,17	2015

1.2.4. Gázolaj keverőkomponensek előállítása poliolefin hulladékokból

A növekvő műanyagkereslet és előállítás elengedhetetlen következménye a hulladékok mennyiségének növekedése is. A műanyag hulladékok egyre jelentősebb környezetvédelmi problémát okoznak, hiszen nagyon lassan bomlanak le. A legtöbb műanyag lebomlás előtt apró darabokra törik szét UV fény hatására. Leginkább az óceánokba kerülő műanyaghulladék jelent problémát, mert az apróbb részecskéket a tengeri élőlények elfogyasztják, és így bekerül az emberi táplálékláncba is. Ezért kiemelt jelentőségű a műanyaghulladékok nem lerakással történő ártalmatlanítása.

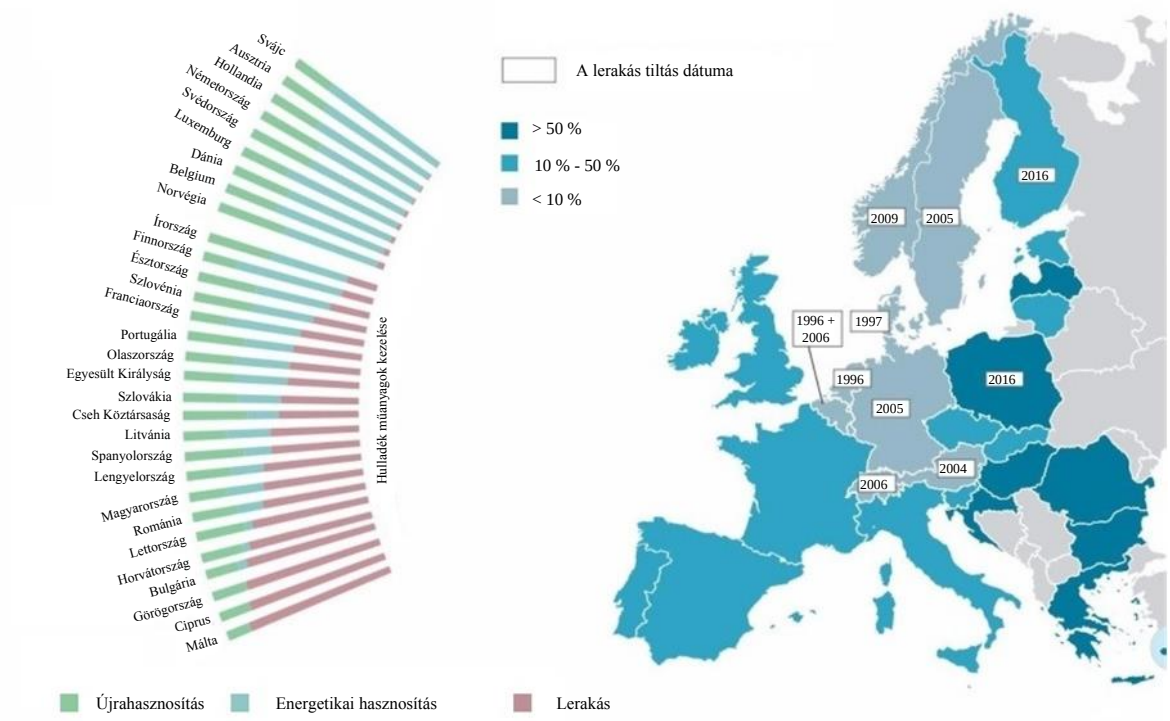
1.2.4.1. Hulladékok mennyiségének és kezelésének alakulása

2014-ben az EU-28 országaiban összesen több mint 2300 millió tonna hulladékot kezeltek, amelynek közel 47%-a lerakókba került, 10%-ot újrahasználtak, 36%-ot újrahasznosítottak, a maradék 6%-ot pedig energetikai vagy ártalmatlanítási célokkal elégették. Az egyes hulladékkezelési módok aránya, illetve a kezelt hulladék mennyisége az EU országain belül eltérő [67].



2. Ábra
A műanyaghulladékok kezelésének alakulása

Európában 2016-ban összesen 60 millió tonna műanyagot állítottak elő, de csupán 27,1 millió tonna műanyag hulladékot kezeltek, amelynek 27,3%-a került lerakóba, 72,7%-ot újrahasznosítottak vagy energetikai célokra használtak fel. Több mint 8,4 millió tonna műanyag hulladékot gyűjtöttek össze újrahasznosításra. A legnagyobb mennyiségben újrahasznosított műanyagok a csomagolóanyagok voltak; ez az összes újrahasznosított műanyag több, mint 80%-a. A műanyaghulladékok kezelésének alakulását a 2. ábra, országonkénti megoszlását pedig a 3. ábra mutatja be [68].

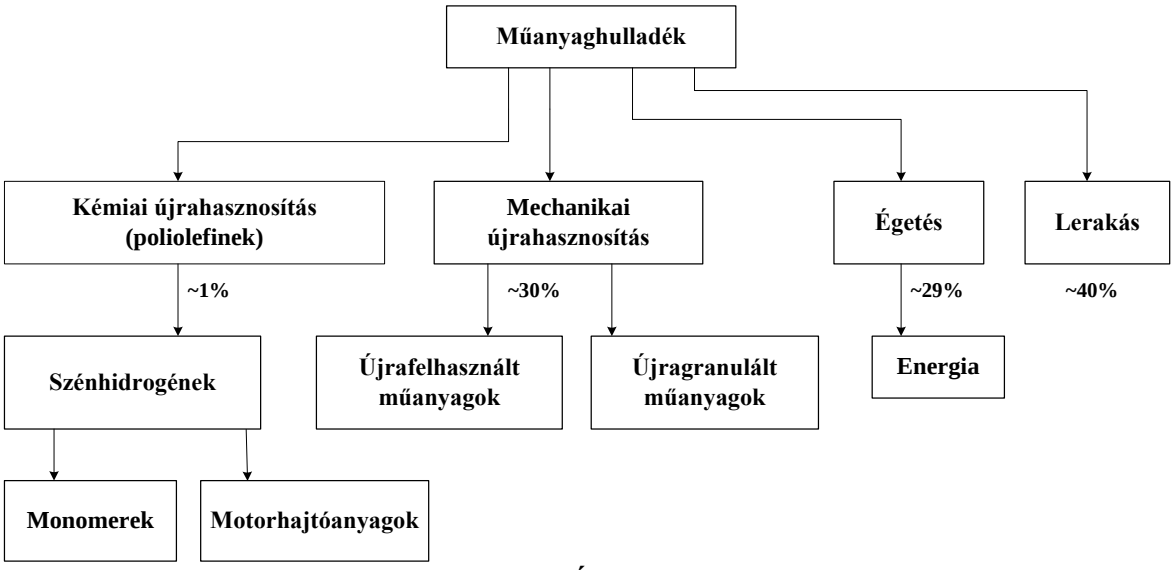


3. Ábra
A műanyaghulladék kezelésének módja országonként (EU)

A lerakókba kerülő műanyag hulladékok mennyiségének csökkentésére számos lehetőséget dolgoztak ki a közvetlen, mechanikai újrahasznosítástól kezdve az energetikai célú elégetésig (4. ábra). Az egyik fő stratégiai cél a motorhajtóanyagok és monomerek előállítása. Ennek fő módjai a következők:

- speciális pirolízis további minőségjavítás nélkül,
- műanyaghulladékok vagy azok átalakításával nyert anyagáramok szénhidrogénipari technológiai rendszerben való célirányos minőségjavítása,
- műanyaghulladékok elgázosítása energetikai vagy szintézisgáz előállítási céllal.

Újabban vizsgálják a H_2 előállítás lehetőségeit pirolízissel vagy vízgőzös reformálással. A műanyaghulladékból a szénhidrogének előállításra alkalmas technológiák a kémiai újrahasznosításhoz sorolhatók. A kémiai újrahasznosítás részaránya 2015-ben körülbelül 1% volt az EU-ban [69].

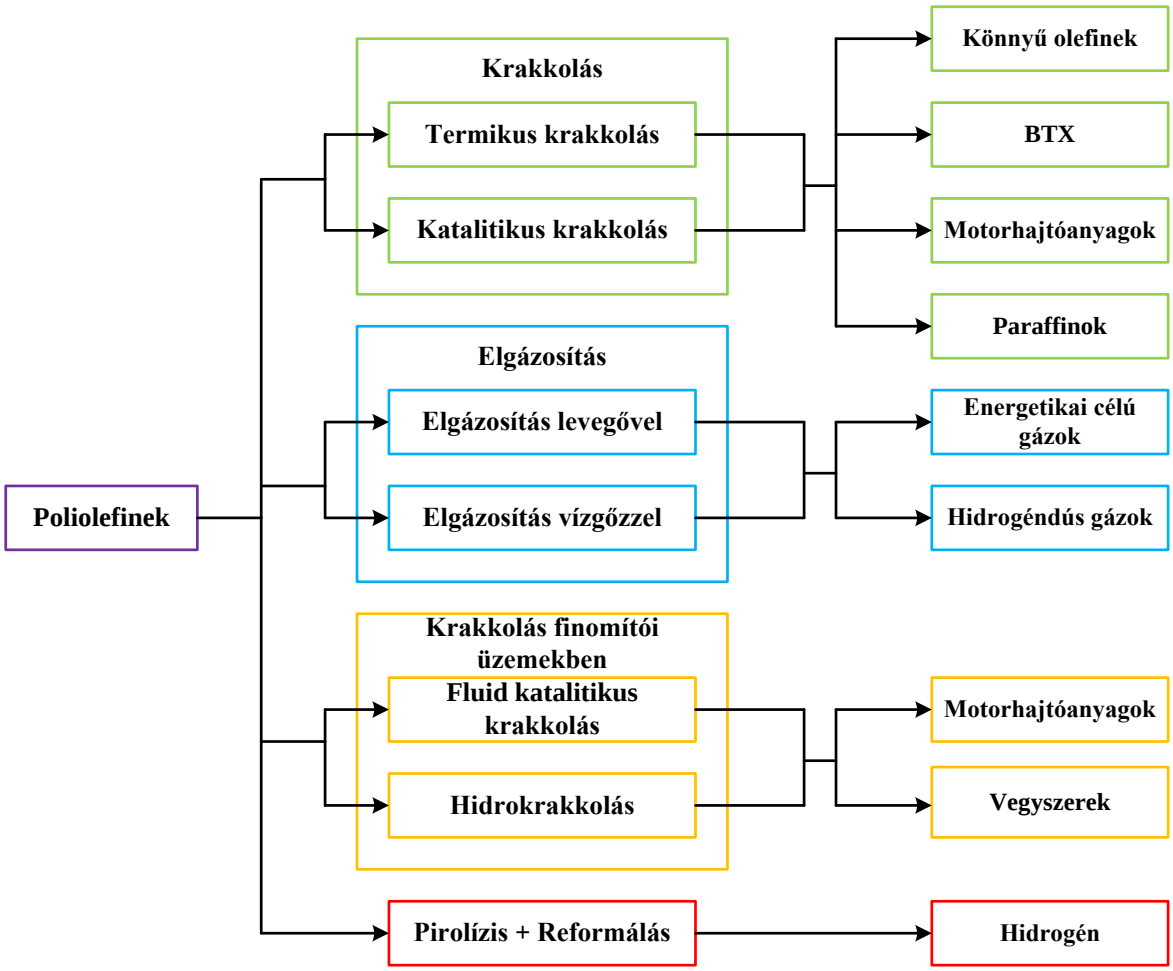


4. Ábra
Műanyaghulladékok főbb kezelési módjai

1.2.4.2.Szénhidrogénfrakciók előállítása poliolefin hulladékokból

Szénhidrogének előállítása szempontjából a hulladék poliolefinek feldolgozási lehetőségeit célszerű vizsgálni (5. ábra); egyrészt mert ezekből van a legnagyobb mennyiség, másrészt mert ezek szén és hidrogén atomon kívül általában nem, vagy csak nagyon kis koncentrációban tartalmaznak más elemeket [70]. Azaz nem tartalmaznak heteroatomokat [71].

A hulladék poliolefinek kémiai feldolgozásakor a legnagyobb kihívás az elvárt tisztaság biztosítása. A hulladék műanyagokat feldolgozás előtt szét kell válogatni és tisztítani kell [72, 73]. Gazdaságossági szempontból meghatározó a hulladék ára. A nemkívánatos szennyezők vagy akár más műanyagok (pl.: PVC) jelenléte nagymértékben befolyásolja a feldolgozhatóságot (korróziós problémák, katalizátormérgezés, stb.). Minél nagyobb tisztaságú a műanyaghulladék, annál drágább. Ez a feldolgozás gazdaságosságát nagymértékben befolyásolja [69].



5. Ábra
A poliolefinek feldolgozási lehetőségei

A poliolefinek termikus pirolízise során széles szénatomszám-tartományban keletkeznek termékek: gázok, cseppfolyós szénhidrogén termékek, waxok (főleg nagy molekulatömegű paraffinok) és szilárd maradékok. A megfelelő paraméterkombinációk megválasztásával az összetételt befolyásolni lehet. A gáztermékek alkalmasak energetikai célú felhasználásra, de nagy olefintartalmuk miatt fontos szénhidrogénipari alapanyagok (pl. oligomerizáció) is lehetnek. A cseppfolyós termékek C_5-C_{20} szénhidrogéneket tartalmaznak; szerkezetük az esetlegesen alkalmazott katalizátor tulajdonságaitól és a műveleti paraméterektől függ. Elsősorban motorhajtóanyag-célú felhasználásukat vizsgálják, de ilyen célra csak minőségjavítás után lehet őket felhasználni [71]. Ezek a termékek – az előállítás során megfelelő technológiai paraméterek alkalmazása mellett – aromások előállítására is alkalmazhatóak lehetnek. A keletkező C_{20+} paraffinok elsődlegesen kőolajfinomítók krakkoló üzemeinek alapanyaként hasznosíthatóak, így rövidebb szénláncú, értékesebb termékek állíthatóak elő belőlük.

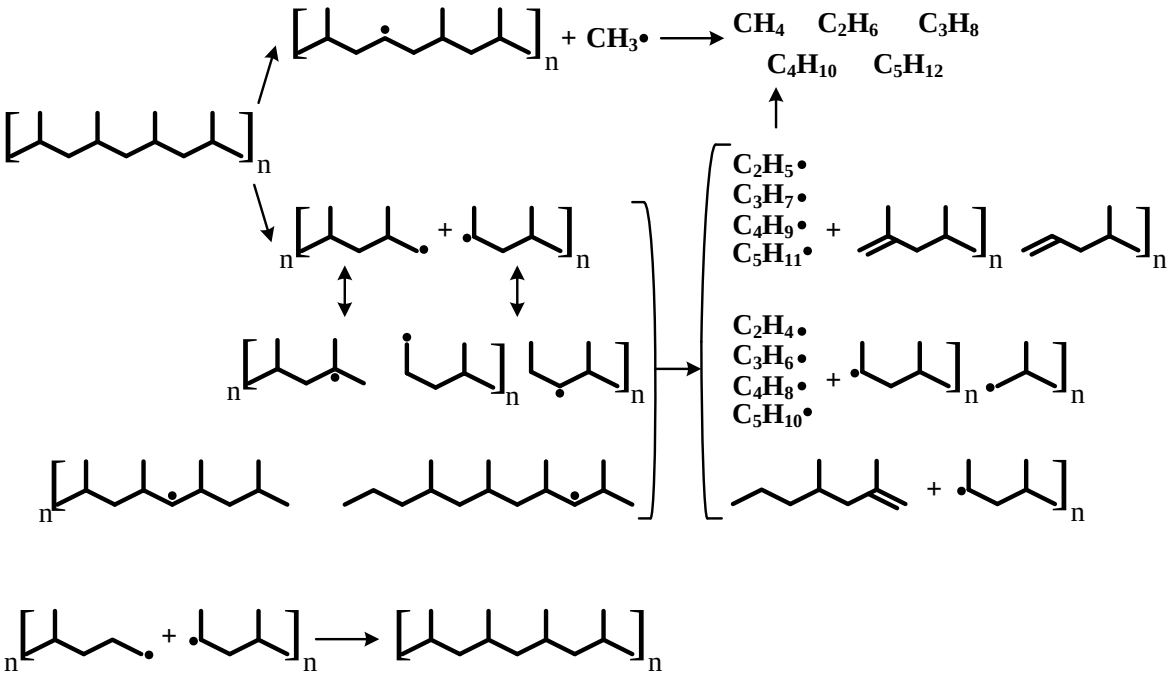
A poliolefinek termikus krakkolása két fő mechanizmus szerint játszódik le; véletlenszerű vagy láncvégi hasítással. A láncvégi hasítás magasabb hőmérsékleten kerül előtérbe, és könnyű olefinek keletkezéséhez vezet. Ezek a reaktív olefinek továbbalakulnak aromásokká Diels-Alder kondenzációval, vagy alkénekké további krakkolódással. Ezeknek a másodlagos reakcióknak a tartózkodási idő növelése kedvez. A különböző termékek előállításhoz szükséges reakció paramétereket a 6. ábra mutatja be [69].

6. Ábra
A különböző termékek előállításhoz szükséges műveleti paraméterek

A polipropilén termikus krakkolása során lejátszódó reakciókat mutatja be a 7. ábra [74]. Kassargy és munkatársai polipropilén 450 °C-on történő termikus és USY katalizátorral történő katalitikus krakkolásának összehasonlítása során megállapították, hogy a katalizátor használatával csökkent a folyadéktermékek hozama, míg a gáztermékeké nőtt. A katalitikus krakkolás során nyert folyadékfrakciót desztillációval benzin- és gázolaj forráspont-tartományú frakciókra választották szét. Az így előállított gázolajfrakció forráspont-tartománya 160 – 350 °C, sűrűsége 0,800 g/cm^3, viszkozitása 1,50 mm^2/s, lobbanáspontja 49 °C volt [75]. Owusu és munkatársai a katalizátor használatának folyadék termékhozam csökkentő hatását tapasztalták szilícium-dioxid-alumínium-oxid katalizátor esetén is PP 300 °C-on történő krakkolásakor. Az így előállított folyadék frakció forráspont-tartománya 148 – 355 °C, sűrűsége 0,786 g/cm^3, viszkozitása 2,12 mm^2/s volt [76]. Abbas-Abadi és munkatársai regenerált FCC katalizátorral történő krakkolás során állapították meg, hogy a hőmérséklet emelésével (420 → 510 °C) nőtt a keletkező folyadék frakciók olefintartalma (43 → 49%), hozamuk pedig csökkent (88,6 → 76,1%) [77].

Figva és munkatársai a műanyag hulladékok termikus krakkolásának gazdaságosságát Aspen HYSYS szimulációs program segítségével vizsgálták. A hulladék és üzemindítási energiaköltségek figyelembe vétele nélkül megállapították, hogy 100 kg/h kapacitású üzem még nem, de 1000, 10000 és 100000 kg/h kapacitású üzem már gazdaságos lehet, hiszen a

méretnöveléssel ugyan nő a beruházási költség, de csökken a termékek fajlagos előállítási költsége [78].



7. Ábra
A polipropilén termikus krakkolásának mechanizmusa

Odjo és munkatársai tanulmányozták vákuumgázolaj és kissűrűségű polietilén együttes minőségjavítását kísérleti FCC reaktort tartalmazó berendezésben. A kis szemcseméretű (200 – 773 μm) polimert egy előmelegítőben feloldották a vákuumgázolajban, így egy egyfázisú, barnás színű, viszkózus folyadékot kaptak. A polimert 10%-ban tartalmazó masszát bevezették az FCC reaktor riserének alján, ahol megtörtént a porlasztás és elpárologtatás, majd a forró, kereskedelmi forgalomban elérhető, használt katalizátoron végbementek a reakciók. Nitrogén inertgáz segítségével jutott ezután az anyagáram a ciklonba. Ezt követően szeparátorban választották szét a gáz és folyadék termékfrakciót. Megállapították, hogy a hőmérséklet emelésével (500 → 700 °C) csökkent a folyadéktermékek hozama (71 → 52%) és nőtt azok olefintartalma (~ 1 → 6%). A polimer bekeverése csak kismértékben befolyásolta a termékként keletkező FCC benzin és könnyű ciklusolaj mennyiségét és minőségét; azok minden esetben főként aromásokat tartalmaztak. Tehát ez a módszer ígéretesnek tűnik hulladék polietilén kezelésére [79].

1.2.4.3.Műanyag krakkfrakció viselkedése Diesel-motorok működési körülményei között

A különböző műanyagok termikus és katalitikus krakkolása során keletkező frakciók önmagában és dízelgázolajjal alkotott elegyeiben, Diesel-motorok meghajtására történő felhasználhatóságát többen is vizsgálták.

Anup és munkatársai hulladék műanyagok csőreaktorban, 300 – 350 °C-on történő krakkolásával 29% hozammal gázolajfrakciót állítottak elő, melynek forráspont-tartománya 250 – 285 °C, sűrűsége 0,800 g/cm^3, viszkozitása 3,80 mm^2/s, lobbanáspontja 87 °C volt. Egy hagyományos gázolajjal Diesel-motorban történő használatának összehasonlítása során megállapították, hogy a krakkolásból származó frakció használata esetén csökkent a termikus hatásfok, az elégetlen szénhidrogének mennyisége hasonló volt, az NO_x és CO kibocsátás pedig nőtt, mert „tökéletlenebb” volt az égés [80].

Lee és munkatársai polietilén félszakaszos üstreaktorban, 500 °C-on történő termikus krakkolásával előállított gázolajfrakciót (C_6-C_{22}, 0,750 g/cm^3, 1,19 mm^2/s) hagyományos gázolajfrakcióhoz kevertek 20, 40, 60 és 80 ftf% arányban, majd kísérleti Diesel-motorban vizsgálták az elegyek alkalmazhatóságát. A motor működési stabilitása csökkent a krakkolt frakció bekeverési arányának növelésével. Kisebb volt a forgatónyomaték, és lassabb volt a henger nyomásnövekedése is, a krakkolásból származó frakció fizikai tulajdonságaiból (kisebb sűrűség és viszkozitás) adódó alacsonyabb injektálási sebesség miatt. A krakkolt frakció bekeverési arányának növelésével csökkent a legfeljebb elérhető motorteljesítmény és a termikus stabilitás is. Nagyobb fordulatszám esetén nőtt a kibocsátott NO_x, CO, elégetlen szénhidrogén és részecske mennyiség is. Megállapították, hogy legfeljebb 20 ftf%-ban keverhető be a krakkolásból származó frakció a hagyományos gázolajfrakcióba úgy, hogy a Diesel-motor teljesítménye és kibocsátása még elfogadható legyen [81].

Kalargaris és munkatársai több különböző műanyag keverékéből álló hulladékot pirolizáltak állóágyas reaktorban, 700 és 900 °C-on, majd vizsgálták a keletkező frakciók (0,981 g/cm^3, 1,92 mm^2/s) és azok dízelgázolajjal alkotott elegyeinek (25% dízelgázolaj + 75% krakkolt frakció) hatását kísérleti Diesel-motorban. Megállapították, hogy bár a krakkolt frakciókkal is elérhető stabil működés rövidtávon, de hosszútávon a Diesel-motor nem működtethető biztonságosan és megfelelően ezekkel a frakciókkal. Kisebb volt a használatuk esetén a termikus hatásfok a motorban, és nagyobb volt az NO_x, CO, CO_2 és elégetlen szénhidrogén kibocsátás. Esetükben is alacsonyabb volt az injektálási sebesség, mint amit a hagyományos dízelgázolaj esetén tapasztaltak [82, 83].

Ugyanez a kutatócsoport vizsgálta polipropilén hulladék állóágyas reaktorban, 700 és 900 °C-on történő pirolizálásával előállított gázolajfrakció (75 – 350 °C, 0,812 g/cm^3, 2,70 mm^2/s és 0,839 g/cm^3, 1,5 mm^2/s), és ezek dízelgázolajjal alkotott elegyeinek hatását is kísérleti Diesel-motorban. Megállapították, hogy a krakkolt frakció ebben az esetben is hasonló hatású volt, csökkent a hatásfok, nőtt az NO_x, elégetlen szénhidrogén és CO kibocsátás, ugyanakkor csökkent a CO_2 kibocsátás a motorban. Legígéretesebb motorhajtóanyagnak a 900 °C-on előállított frakció és dízelgázolaj elegyét (25% dízelgázolaj + 75% krakkolt frakció) találták [84].

Kalargaris és munkatársai műanyag hulladék keverékből (sztirol, butadién, polietilén-tereftalát, etilén-vinilacetát, polipropilén, polietilén) állóágyas reaktorban, 900 °C-on történő pirolízissel előállított frakció (0,9813 g/cm^3, 1,92 mm^2/s) 75%-os elegyének hosszútávú hatásait is vizsgálták a kísérleti Diesel-motorban. A motor teljesítménye folyamatosan romlott, növekedett a kopogás mértéke és a károsanyag-kibocsátás is, a tökéletlen égés és a motor alkatrészeinek megnövekedő igénybevétele miatt. A motorteszt 36 óra után leállt, mert eltört egy dugattyú. Így megállapították, hogy a krakkolt frakció nem alkalmas alternatív motorhajtóanyagnak [85].

A műanyag hulladékok krakkolása során keletkező termékek nagy olefintartalma miatt nő a gyulladási késedelem, így nagyobb az NO_x, elégetlen szénhidrogén, füst és részecske kibocsátás. Az égési tulajdonságok javítása érdekében a telítetlen szénhidrogén-tartalmat csökkenteni kell mind benzin-, mind gázolajfrakció esetén [86].

1.2.4.4.A műanyag krakktermékek minőségjavítása

Az előzőek értelmében a termikus vagy katalitikus krakkolás során keletkező nagy telítetlen szénhidrogén-tartalmú (kb. 40 – 95%), és így instabilis szénhidrogén elegy közvetlenül motorhajtóanyag-célú felhasználásra nem alkalmas, minőségjavítása szükséges [87 – 90].

Az olefinek polimerizációra és oxidációra hajlamosak, ez okozza a műanyag krakkolásból származó frakciók instabilitását, és gyanták valamint lerakódások képződését eredményezi. Ezért Walendziewski vizsgálta poliolefin (PE, PP, PS) műanyag belső csigás keverővel ellátott csőreaktorban történő krakkolása során keletkező frakció (150 – 348 °C, 2,46 mm^2/s, 88,48 g Br_2/100 g) hidrogénezését 0,5% Pt/Al_2O_3 és 0,5% Pd/Al_2O_3 katalizátorokon. Megállapította, hogy a krakktermék olefintartalmának hidrogénezése már 240 °C hőmérsékleten és 20 bar nyomáson végbement. A Pt/Al_2O_3 katalizátoron előállított

termék forráspont-tartománya 150 – 366 °C, viszkozitása 2,65 mm^2/s, brómszáma pedig 0,54 g Br_2/100 g volt, a Pd/Al_2O_3 katalizátoron előállított termék forráspont-tartománya 150 – 364 °C, viszkozitása 2,60 mm^2/s, brómszáma pedig 0,86 g Br_2/100 g volt. A platina-tartalmú katalizátoron jobb eredményeket ért el, azaz kisebb volt a kapott termék brómszáma [91].

Mlynková és munkatársai különböző műanyagok (nagysűrűségű, kissűrűségű, lineáris kissűrűségű polietilén és polipropilén) 450 °C-on, szakaszos üstreaktorban történő krakkolása során előállított gázolajfrakció hidrogénezését vizsgálták 80 – 120 °C hőmérsékleten és 20 bar nyomáson Pd/C katalizátoron. Megállapították, hogy a gázolajfrakciók hidrogénezése során telített szénhidrogének keletkeztek, csökkentek a brómszámok és közel 25 egységgel nőtt a frakciók diesel indexe. A PP krakkolásával előállított 180 – 330 °C forráspont-tartományú frakció brómszáma 79,4 g Br_2/100 g-ről 0,18 g Br_2/100 g-ra csökkent, diesel indexe pedig 75,5-ről 104,9-re nőtt [92].

Bezergianni és munkatársai különböző műanyag hulladékok (PE, PP, PET) keverékét 400 °C hőmérsékleten és atmoszférikus nyomáson termikusan krakkolták félfolyamatos, üstreaktort tartalmazó üzemben. Vizsgálták az így előállított gázolajfrakció (170 – 370 °C, 0,803 g/cm^3, 2,30 mm^2/s, -1 °C CFPP, 43 mg/kg kéntartalom, 35,7 g Br_2/100 g) hidrogénezését kereskedelmi, $NiMo/Al_2O_3$ hidrogénező katalizátoron, 80 - 100 bar nyomáson, 350 – 375 °C hőmérsékleten és 1,0 h^{-1} folyadékterhelésen. A hidrogénezés csökkentette a frakció sűrűségét (0,790 g/cm^3), olefintartalmát, brómszámát (0,1 g Br_2/100 g) és kéntartalmát (12 mg/kg), növelte a viszkozitását (2,38 mm^2/s) és a CFPP-t (2 °C), így nagy hidrogéntartalmú, paraffinos jellegű frakciót állítottak elő. A gázolajfrakció kenőképessége viszont csökkent, a poláris vegyületek eltávolítása miatt. Kiváló minőségű frakciót állítottak elő, melynek tulajdonságai megközelítették az EN 590 szabványban előírtakat. Megállapították, hogy a műanyag krakkolásával előállított frakció minősége jobb, mint a biomassza (nagy víztartalmú és savas termék) és a gumiabroncs (nagy kén-, nitrogén- és fémtartalmú termék) krakkolásával előállított frakcióké. A katalitikus hidrogénezés a kulcsa a jó minőségű, megújuló forrásból származó keverőkomponensek előállításának biológiai eredetű alapanyagokból (lipidek, pirolízis olajok, bioolajok, stb.) [93].

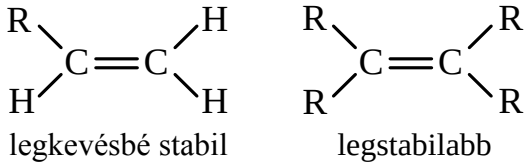
Faussone vizsgálta műanyag hulladék termikus krakkolásából származó frakciók minőségjavítását hidrogénezés helyett desztillációval, amely olcsóbb és egyszerűbb megoldás lehet. Egy esetben félfolyamatos üzemű termikus krakkolást, egy esetben pedig

szakaszos katalitikus (szilíciumoxid-alumíniumoxid) krakkolást alkalmaztak a műanyag hulladék feldolgozására. Az első esetben az előállított 170 – 370 °C frakció sűrűsége 0,803 g/cm^3, kéntartalma 43 mg/kg, CFPP értéke -1 °C volt. A második esetben az előállított 50 – 400 °C frakció sűrűsége 0,783 g/cm^3, kéntartalma 70 mg/kg, CFPP értéke 10 °C volt. Megállapította, hogy a desztillációval előállított frakciók tulajdonságai nem feleltek meg a motorhajtóanyag szabványokban előírtaknak, sem a benzin-, sem a gázolajfrakció esetén. Ugyanakkor kismértékben bekeverve felhasználhatóak lehetnek a hagyományos motorhajtóanyagok részbeni helyettesítésére, alkalmasak lehetnek hajózási dízelként való felhasználásra vagy ipari fűtőanyagként [94].

1.2.4.5.Olefin vegyületek hidrogénezése

A műanyagok termikus, illetve katalitikus krakkolása során keletkező, nagy telítetlen szénhidrogén-tartalmú frakciók hidrogénezéséről kevés információ áll rendelkezésre a szakirodalomban, ezért szükséges az olefin vegyületek telítésének reakciómechanizmusát és kémiáját is áttekinteni. Kőolajfinomítói anyagáramok esetén az olefinek hidrogénezése azért szükséges, mert ezen szénhidrogének reaktivitása nagy, és a tárolás során lerakódások és gyantaszerű anyagok képződését segítik elő [95 – 97].

Az olefinek hidrogénezése addíciós mechanizmussal játszódik le a katalizátor felületén, a fémes helyeken. A reakció hőszínezete exoterm, Pd, Pt, Ni katalizátoron már ~ 150 °C hőmérsékleten lejátszódik [98 – 100]. A reakció során felszabaduló hő megközelítőleg ötszöröse a kéntelenítő reakciók során felszabaduló hőnek. A nitrogéneltávolítás során 2,83 m^3 H_2, a kéntelenítés során 0,283 m^3 H_2, az olefintelítés során pedig 0,057 m^3 H_2 felhasználásával szabadul fel 2,326 kJ/kg energia [97]. Az olefin molekulák annál stabilabbak, minél több szénhidrogéncsoport kapcsolódik a kettőskötésben lévő szénatomokhoz (8. ábra).



8. Ábra
Az olefinek szerkezete és stabilitása közötti összefüggés

Az egyenesláncú alkének telítése könnyebben lejátszódik, mint az elágazó szerkezetűeké [101]. Minél több az elágazás, annál nehezebben játszódik le a telítési reakció [102, 103]. A rövidebb, egyenes szénláncú olefinek hidrogénezése azért játszódik

le könnyebben, mert méretükből adódóan könnyebben férnek hozzá a katalizátor aktív helyeihez, nem lép fel sztérikus gátlás [104].

Az olefinek hidrogénezése a következő mechanizmus szerint játszódik le [105 - 108]:

- 1. lépés: a hidrogén megkötődik a katalizátor felületén
- 2. lépés: az olefin megkötődik a katalizátor felületén
- 3. lépés: a hidrogén addíciója az alkénre
- 4. lépés: a telített vegyület deszorpciója a katalizátor felületéről.

Badawi és munkatársai vizsgálták a nikkel és a kobalt promoveáló hatását molibdén-tartalmú katalizátorra olefinek hidrogénezése során. Megállapították, hogy a nikkel promoveáló hatása nagyobb, és NiMo katalizátor esetén az olefin szerkezete nem befolyásolta nagymértékben a reakciót. A sebesség meghatározó lépés a proton addíciója az olefinre [109].

1.2.5. Gázolaj keverőkomponens előállítása hulladék zsírsavakból

A zsírsavak megújítható, hulladék forrásból származnak, nagymennyiségben lehet őket előállítani. Szénhidrogének állíthatóak elő belőlük oxigéneltávolító reakciókkal, ezért ígéretes alternatív motorhajtóanyag alapanyagok. A világon a felhasznált növényolaj mennyisége kb. 180 millió t/év, az EU-ban 29,5 millió t/év. Ennek előállítása során 1 – 2% zsírsavfrakció keletkezik. Ez a világon 1,8 – 3,6 millió t/év, az EU-ban 0,3 – 0,6 millió t/év [110]. Az oxigéneltávolítás lejátszódhat a kettőskötés telítésével párhuzamosan vagy konszekutív módon [111]. A zsírsavak trigliceridekből keletkezhetnek közvetlenül enzimatikus hidrolízissel nedves környezetben, vagy közvetve tisztítás során [112]. A papíripar melléktermége a tallolaj, amely a tűlevelű fák feltárási eljárása során keletkező melléktermék; 97%-ban szabad zsírsavakat tartalmaz. Vákuum desztillációval nyerhető ki belőle a tallolaj zsírsav, amely főként palmitinsavból, olajsavból és linolsavból áll (3. melléklet) [113].

1.2.5.1. Zsírsavak oxigéneltávolítói reakciói inert atmoszférában

Növényi és állati eredetű trigliceridek speciális hidrokrakkolásával állítható elő a biogázolaj, melynek tulajdonságai kedvezőbbek a fosszilis eredetű gázolajénál és a biodízelénél [62, 114]. A zsírsavak hidrogénezésére új üzem létesítése nehézségekbe ütközhet. Az új üzemet olyan környezetbe kell elhelyezni, ahol rendelkezésre áll nagy

mennyiségű hidrogén, és lehetőség van a hidrogénező katalizátor szulfidálására is, hiszen az átmenetifém-tartalmú hidrogénező katalizátorok viszonylag alacsony hőmérsékleten csak szulfidált állapotban elég aktívak. Ilyen körülmények elkerülésére vizsgálni kezdték a zsírsavak inert atmoszférában történő oxigéneltávolítását [115].

Liu és munkatársai tanulmányozták mezopórusos szén hordozóra felvitt platina nanorészecskék katalizátorként való alkalmazhatóságát C_{12}, C_{14}, C_{16} és C_{18} telített zsírsavak, valamint olajsav (C18:1) és linolsav (C18:2) dekarboxilezése során, H_2 jelenléte nélkül. A kísérleteket 1,67 ml térfogatú, szakaszos rozsdamentes acél reaktorban végezték, 15 mg katalizátor és 50 mg modellvegyület jelenlétében, 1 ml tetradekán oldószerrel, 330 °C-on, 3 óra reakcióidő mellett. Megállapították, hogy a szénlánc hossza nem befolyásolta a dekarboxilező reakciók lejátszódását (100% konverzió minden esetben), a telítetlenség mértéke azonban igen (99,5% olajsav konverzió, 87,0% linolsav konverzió). A telítetlenség mértékének növekedésével csökkent a reakciók lejátszódása [116].

Shim és munkatársai hordozó nélküli CoMo katalizátorokat vizsgáltak inert atmoszférában zsírsavak dekarboxilezésére. A kísérleteket 100 ml térfogatú szakaszos reaktorban végezték, 0,6785 g katalizátor és 27,5 g olajsav modellvegyület jelenlétében, 300 °C-on, 3 óra reakcióidő és folyamatos kevertetés mellett. A legnagyobb olajsav konverziót 1:1 fémarány mellett érték el (67,8% oxigéneltávolítási hatásfok) [117].

Na és munkatársai olajsav oxigéneltávolító reakcióit vizsgálták H_2 nélkül hidrotalcit katalizátoron. A kísérleteket 100 ml térfogatú autoklávban, szakaszos üzemmódban végezték, folyamatos kevertetés mellett. 55 g alapanyagot és 2,75 g katalizátort töltöttek a reaktorba, majd 3 órán át kevertették 300, 350 és 400 °C-on. Az olajsav konverziója nőtt a hőmérséklet emelésével (5 → 84%) és a katalizátor alkalmazásával (55 → 98%) is. Ugyanakkor a heptadekán szelektivitás kicsi volt (< 10%) a fellépő krakkoló reakciók miatt. Az eljárás hátránya, hogy a katalizátort minden egyes kísérlet után regenerálni kell, illetve 400 °C feletti hőmérséklet alkalmazása szükséges az elszappanosítási reakciók elkerüléséhez [118].

Zhang és munkatársai különböző katalizátorok hatását tanulmányozták olajsav oxigéneltávolító reakcióira metanol jelenlétében. 1,67 ml térfogatú mikroreaktorba 50 mg olajsavat és 15 mg Cu/ZrO_3, $Cu\text{-}Ni/ZrO_3$, Ni/ZrO_3 katalizátort töltöttek be, 10 mg metanol és 0,5 ml víz mellett. 350 °C-on, 3 óra alatt a konverzió 100% volt mindhárom katalizátoron. A n-C_{17} szelektivitás (32,2%) és az összes C_{17} szelektivitás (99,5%) is a kétfémes katalizátor alkalmazása esetén volt a legnagyobb, a heptadekán mellett jelentős

mennyiségű sztearinsav (53,8%) és oktadekanol (9,5%) volt a termékben. Tehát szénhidrogének előállítására megfelelően nagy hozammal nem alkalmas a módszer [119].

Ford és munkatársai különböző zsírsav modellvegyületek (sztearinsav, palmitinsav, mirisztinsav, laurinsav, dekánsav) katalitikus oxigéneltávolítását tanulmányozták 50 ml térfogatú keverős autoklávban 0,0056 mol zsírsav, 336 mg katalizátor, 22,5 g dodekán oldószer és 60 ml/perc 5% H_2-tartalmú He gáz átáramoltatásával 300 °C-on és 15 bar-on. Ennek során megállapították, hogy a Pd/C katalizátor aktivitása (~ 30 perc reakcióidő, míg Pd/SiO_2 esetén ~ 80 perc) és szelektivitása a legnagyobb a dekarboxilező reakciók esetén (4. melléklet) [120].

Az oxigéneltávolító reakciók közül a dekarboxilező és dekarbonilező reakciók játszódnak le hidrogén jelenléte nélkül. Ez azonban a fellépő szénhidrogén hozamveszteség és a keletkező CO és CO_2 jelentős mennyisége miatt gazdaságilag és környezetvédelmi szempontból szintén kérdéses megoldás [121].

Az oxigéneltávolítás során lejátszódó reakciók általános reakcióegyenletei a következők [112]:

Folyadékfázis

1. Dekarboxilezés: R-COOH → R-H + CO_2
2. Dekarbonilezés: R-COOH → R'-H + CO + H_2O
3. Dekarbonilezés (hidrogén jelenlétében): R-COOH + H_2 → R-H + CO + H_2O
4. Hidrogénezés: R-COOH + $3H_2$ → R-CH_3 + 2 H_2O

Gázfázis

5. Metanizálás: CO + $3H_2$ → CH_4 + H_2O
6. Metanizálás: CO_2 + $4H_2$ → CH_4 + 2 H_2O
7. Vízgáz „shift" reakció: CO + H_2O → CO_2 + H_2

Ha feltételezzük, hogy hidrogén jelenléte nélkül az 1. és 2. reakció 50 – 50%-ban játszódik le, valamint hogy a 2. reakciót a 7. követi, akkor 1 mol zsírsav oxigéneltávolítása során 1 mol CO_2 keletkezik. Hidrogénező oxigéneltávolítás során 1 mol zsírsav 3 mol hidrogénnel reagál, amelyet metán vízgőzös reformálásával lehet ipari mennyiségben előállítani. Ennek során 1 mol metánból 1 mol CO_2 és 3 mol H_2 keletkezik. A két eljárás eredő szén-dioxid kibocsátása így ekvivalens, tehát környezetvédelmi szempontból nem kedvezőbb az inert atmoszférában történő oxigéneltávolítás.

1.2.5.2.Zsírsavak oxigéneltávolító reakciói hidrogén atmoszférában

Az előzőekben említetten kívül hidrogén jelenléte szükséges a telítetlen zsírsavak oxigéneltávolító reakciói során az olefines kettőskötések telítéséhez is, továbbá a hidrogén jelenléte kedvező hatással van a katalizátor aktivitására és szelektivitására is [115]. Kismennyiségű hidrogén jelenléte inert atmoszféra esetén kisebb mennyiségű telítetlen és aromás szénhidrogén, valamint kevesebb koksz keletkezését eredményezi. Mivel ezen vegyületek felhalmozódhatnak a katalizátor felületén, felgyorsítják a katalizátor dezaktiválódását. Tehát kis mennyiségű hidrogén jelenléte esetén a katalizátor hosszabb ideig őrzi meg az aktivitását [112].

Mäki-Arvela és munkatársai különböző alapanyagok (sztearinsav, behénsav, nonánsav, olajsav) katalitikus dekarboxilezését 300 ml térfogatú, keverős reaktorban végezték 300 – 320 °C-on 6 – 17,5 bar-on, 45 g minta és 1 g katalizátor jelenlétében. Ennek során arra a következtetésre jutottak, hogy minél hosszabb a molekula szénlánca, annál lassabb a reakció. Megállapították továbbá, hogy hidrogén-dús atmoszférában a dekarbonilezés volt a fő reakció, míg az inertgáz mennyiségének növelésével nőtt a dekarboxilezés [122]. Ennek oka, hogy a H_2 és a keletkező CO gátolja a dekarboxilező reakcióutat. A dekarbonilezés aránya nő a H_2 parciális nyomásának növelésével, és csökken telítetlen zsírsavak jelenlétében, azok gyors hidrogénezése miatt [123].

Rozmyszowicz és munkatársai vizsgálták a H_2 hatását zsírsavak katalitikus oxigéneltávolítása során Pd/C katalizátoron (100 mg), 300 ml térfogatú félfolyamatos reaktorban 300 °C-on, 20 bar-on, 100 ml laurinsav-hexadekán oldat felhasználásával. Hidrogén jelenlétében nagyobb hozamot kaptak, mint Ar atmoszférában. Hidrogén nélkül főként dekarboxilezés, annak jelenlétében dekarbonilezés játszódott le, és telített szénhidrogének keletkeztek aldehid és alkohol intermedieren keresztül [124].

Hachemi és munkatársai sztearinsav és tallolaj zsírsav hidrogénező oxigéneltávolítását tanulmányozták félszakaszos 300 ml-es reaktorban 300 °C-on és 20 bar H_2 nyomás mellett úgy, hogy azonos mennyiségben (tömeg) töltöttek be katalizátort és alapanyagot. A sztearinsav teljes konverzióját elérték kénmentes Ni-tartalmú katalizátoron. Pd/C katalizátoron 50%, Ni/γ-Al_2O_3 és Ni/SiO_2 katalizátorokon több, mint 94% volt a keletkező C_{17} termék. Ni/H-Y katalizátoron 50% C_{18} és 36% C_{17} szénhidrogén keletkezett. Nem savas katalizátoron a C_{17}, savason a C_{18} termékek felé tolódott el a szelektivitás. Ennek a magyarázata valószínűleg az, hogy a savas katalizátoron a zsírsav részleges hidrogénezése megtörtént aldehidekké és alkoholokká a fémes helyeken. Majd ezt követte a vízkilépés a

Brönsted savas helyeken, amely során olefinek keletkeztek. Ezután a kettőskötések a fémes helyeken hidrogéneződtek. A tallolaj zsírsav konverziója során a Ni-tartalmú katalizátoron közel teljes konverzió volt elérhető 2 óra tartózkodási idő esetén (> 90% fölötti szénhidrogén hozam), a Pd katalizátoron 6 óra elteltével is több volt az intermedierek mennyisége (~ 40% szénhidrogén), mint a kívánt termékeké. A Ni katalizátoron a reakciósebesség ötször nagyobb volt, mint a Pd katalizátoron [125].

A nemesfém katalizátorok drágák és kisebb az élettartamuk az átmenetifém katalizátorokhoz képest, ezért kell vizsgálni zsírsavak hidrogénezését átmenetifém katalizátorokon. Növényolajok hidrogénezése során már megállapították, hogy megfelelően alkalmazhatóak átmenetifém-tartalmú katalizátorok [126]. Repceolaj hidrogénezés során vizsgálták a lejátszódó oxigéneltávolító reakciókat szulfidált Ni/Al_2O_3, Mo/Al_2O_3 és $NiMo/Al_2O_3$ katalizátorokon. A Ni/Al_2O_3 katalizátoron a dekarboxilezési, a Mo/Al_2O_3 katalizátoron a hidrogénező oxigéneltávolító reakciók játszódtak le nagyobb mértékben, a keletkezett termékek vizsgálata alapján. Megállapították, hogy a $NiMo/Al_2O_3$ katalizátoron mindkét úton végbement az oxigéneltávolítás. Észter köztiterméken keresztül mindkét úton lejátszódhat a reakció, míg alkohol köztiterméken keresztül csak hidrogénező oxigéneltávolító reakciók játszódnak le [127]. Napraforgóolaj hidrogénezése során is azt tapasztalták, hogy szulfidált $NiMo/Al_2O_3$ katalizátoron mindkét oxigéneltávolító reakció végbement [128]. Boda és munkatársai kaprilsav és tricaprilin hidrogénezése során szintén megállapították, hogy az oxid-típusú Ni,Mo/γ-Al_2O_3 katalizátoron a HDO reakciók voltak dominánsak, de DCO_x reakciók is végbementek [129].

Coumans és munkatársai szulfidált $NiMo/Al_3O_3$ katalizátoron tanulmányozták metil-oleát és olajsav hidrogénező oxigéneltávolítását, fixágyas reaktorban, 0,1 g katalizátor és 2,5 g SiC segítségével kialakított katalizátorágyon, 260 °C-on és 60 bar-on, tetralin oldószerrel alkotott 20%-os alapanyagelegyekkel. A katalizátor szulfidálását H_2S felhasználásával végezték. A hőmérséklet 300 °C-ra történő emelésével a HDO konverzió nagymértékben nőtt, valamint több C_{17} termék keletkezett. Az olajsav esetén nagyobb HDO aktivitást figyeltek meg a metil-oleáthoz képest. Ebből arra következtettek, hogy a metil-oleát hidrolízise a sebesség meghatározó lépés [131]. Korábbi kutatások során Donnis és munkatársai megállapították, hogy az aldehid intermedierek nem közvetlen hidrogéneződnek, hanem keto-enol izomerizáció játszódik le [130]. Ezután az alkoholok gyors oxigéneltávolításával olefinek és paraffinok keletkeznek. A reaktánsok kompetitív adszorpciója gátolja a HDO utat, így a DCO_x kerül előtérbe. A víz melléktermékek hatása

kicsi a szelektivitásra. Az oxigéneltávolítás mellett lejátszódik a kettőskötések telítése, így a szénhidrogén lánc már telített mielőtt a második oxigénatom eltávolítása lejátszódik. A kettőskötések izomerizációja is kompetitív a hidrogénezésükkel. A katalizátor hidrogénező aktivitásának vizsgálata során megállapították, hogy a HDO és DCO_x reakciók más aktív helyeken játszódnak le, mert az aktivitás csökkenésének hatása kisebb volt a DCO_x reakciókra, mint a HDO reakciókra. A köztitermékek hidrolízis reakciói a katalizátor Lewis savas helyein játszódnak le, míg a HDO a fémes helyeken [131].

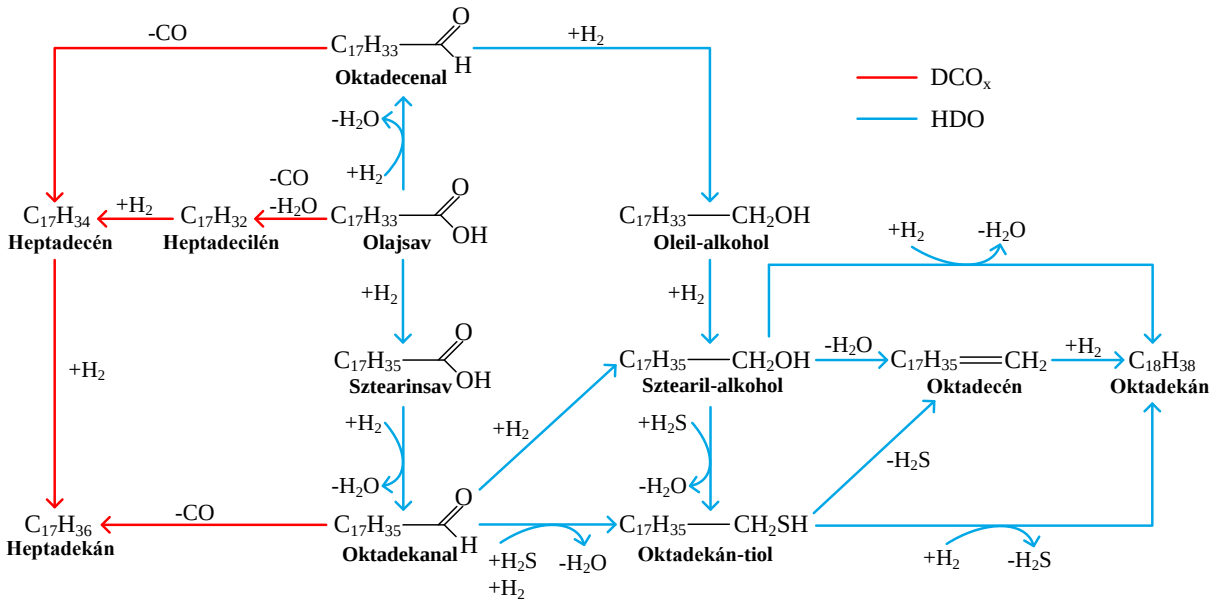
Yang és munkatársai vizsgálták szulfidált NiW/SiO_2-Al_2O_3 katalizátor dodekánban oldott C_{18} zsírsavak (10, 20, 30, 40 és 60%) hidrogénezésére való alkalmasságát, fix ágyas reaktorban, 7,5 g katalizátor és SiC keverékét betöltve a rozsdamentes acél csőreaktorba, előszulfidált katalizátoron. Megállapították, hogy az i/n-C_{16} és i/n-C_{17} arány a hőmérséklet emelésével nőtt. Ez a katalizátor nagyobb izomerizáló szelektivitással rendelkezik C_{16} és C_{17} szénhidrogénekre. A tömegterhelés növelésével megállapították, hogy egy optimum értékig a WHSV növelésével nőtt a gázolajfrakció hozama, a krakkoló reakciók visszaszorulása miatt, de ha túl nagy volt az értéke, akkor a tartózkodási idő csökkenése miatt a zsírsavak konverziója nem tudott végbemenni. A nyomás növelése visszaszorította a krakkoló reakciókat, ami a Le Chatelier elvvel magyarázható. A zsírsav koncentráció növelésével csökkent a HDO és nőtt a DCO_x reakciók aránya, mert a zsírsavak erősen adszorbeálódnak a katalizátor felületén, kiszorítva a hidrogént, így a HDO reakciók nem tudnak végbemenni. 10% zsírsav-koncentráció esetén volt a legnagyobb a konverzió [132].

A HDO exoterm, míg a DCO és DCO_2 endoterm reakciók. A hidrogénező telítés is erősen exoterm. Így a C-C kötések felszakadásának és a telítetlen zsírsavak telítésének eredő hőszínezete exoterm. Ezért a hőmérséklet emelése gátolja a HDO és elősegíti a DCO_x reakciókat. A C-O kötések helyett a C-C kötések feszakadása kerül előtérbe [132].

Nikulshin és munkatársai olajsav hidrogénezése során tanulmányozták szulfidált $CoMo/C_x/Al_2O_3$ katalizátor hatását 260 °C-on, 30 bar-on, 80 h^{-1} esetén. Az olajsav konverziója 41 és 57% között változott, míg a HDO aránya 33 – 53% között. A hőmérséklet 340 °C-ra történő emelésével a konverzió nőtt 80 – 100%-ra. A szén-bevonatú katalizátorhordozó használata CoMo katalizátor esetén növelte az aktivitást olajsav HDO reakciója során, a dezaktiválódást pedig jelentősen csökkentette a hordozó kisebb savassága miatt [133].

Az olajsav hidrogén jelenlétében történő oxigéneltávolítása során lejátszódó reakciókat mutatja be a 9. ábra. A DCO_x úton heptadekán képződhet többféle reakcióúton és

köztiterméken keresztül. HDO úton oktadekán keletkezik szintén többféle köztiterméken keresztül [133].



9. Ábra
Az olajsav hidrogénező oxigéneltávolításának mechanizmusa

Goodwin és munkatársai különböző TiO_2 és Al_2O_3 hordozók hatását is vizsgálták linolsav elegyek hidrogénezése során 25 ml térfogatú mikroreaktorban, 20 g alapanyag átalakításával, 0,4 g szulfidált CoMo katalizátor jelenlétében 40 bar H_2 nyomás és 300 °C mellett 1 óra reakcióidőnél. 2,5% linolsav koncentráció esetén 100% volt a konverzió, és ez csökkent a koncentráció növelésével. A TiO_2 hordozó esetén a C_{18} hozam nagyobb volt a C_{17} hozamnál. Az Al_2O_3 hordozón telített zsírsavak és észterek is keletkeztek. A TiO_2 hordozós katalizátornak nagyobb volt az aktivitása, és mivel elektron donorként koordinatív telítetlen helyek létrejöttét segíti, így a hidrogénező szelektivitása is. Az Al_2O_3 hordozó esetén a DCO_x reakcióutak voltak preferáltak [134].

Yang és munkatársai különböző hidrogén donor vegyületek jelenlétének hatását vizsgálták C_{18} zsírsavelegy hidrogénezése során. Az elegyből 20%-os oldatot készítettek hexán oldószerrel, fix ágyas reaktorban, 7,5 g NiW/SiO_2-Al_2O_3 előszulfidált katalizátoron, 0,12 g/perc alapanyag betáplálás és 54 ml/perc H_2 áram mellett 300 °C-on, 50 bar-on 4 órán át zajlottak a kísérletek. A különböző hidrogén donorokat – dekalin, tetralin, dihidroantracén, fenol, butanol, izopropanol, etanol – 5%-ban adták az alapanyaghoz. Megállapították, hogy legkedvezőbb hatása az etanolnak volt, jelenlétében 50,8% C_{18} hozamot értek el a kiindulási (~ 28%) közel kétszeresét, 100% konverzió mellett [135].

Növényolajok és zsírsavak hidrogénezése során a szulfidált állapotú átmenetifém katalizátor aktivitásának fenntartásához kenet kell adagolni az eredendően kénmentes alapanyagba. Jeništová és munkatárai a hidrogén nyomásának hatását tanulmányozták sztearinsav és tallolaj hidrogénezése során. 200 mg hidrogénben redukált Ni-γ-Al_2O_3 katalizátort, 1 g alapanyagot töltöttek be egy 300 ml-es félszakaszos keverős reaktorba 300 °C-on, majd 6 óra elteltével vizsgálták a termékösszetételt. Megállapították, hogy 7 bar-ról 30 bar-ra növelve a nyomást nőtt a sztearinsav és a tallolaj konverziója is (53 és 49%-ról 99 és 98%-ra) [136].

A szulfidált katalizátor használatának elkerülésére Perígolo és munkatársai egyéb átalakítási módszerek alkalmazhatóságát tanulmányozták. Vizsgálták zsírsavak NaOH-s kezelését is nátriumion köztiterméken keresztül, szénhidrogén előállítás céljából. Termékként 58% gázfrakciót, 11% folyadékfrakciót és 31% szilárd frakciót kaptak, amelyből 800 °C-on történő kezeléssel vissza tudták nyerni a Na_2O-t. Ezzel a módszerrel a propán az előállítható főtermék (50%) kisebb mennyiségű C_1, C_2, C_4 és H_2 gáz mellett. A folyadékfrakció főként aromás vegyületeket tartalmazott [137].

Hengst és munkatársai tanulmányozták olajsav palládium-tartalmú katalizátoron való hidrogénező oxigéneltávolítását, valamint zsírsavak katalitikus hidrogénezését és dekarboxilezését gáz- és folyadékfázisban. A legnagyobb gázolajfrakció hozamot (40%) gázfázisú reakciók esetén 3 g katalizátor, környezeti nyomás, 380 °C, 5,1 g/óra olajsav betáplálás és 104,4 ml/perc hidrogén áram mellett kapták. A folyadékfázisú reakciók 15 g katalizátorral, 350 °C-on és 18,3 g/óra betáplálás mellett játszódtak le; atmoszférikus nyomáson a gázfázisú reakciókhoz hasonló eredményeket kaptak. A nyomás 15 bar-ra való emelésével közel 75% gázolajfrakció hozamot értek el, valamint jelentősen visszaszorult a telítetlen termékek keletkezése [138].

Ding és munkatársai 50 ml térfogatú rozsdamentes acél autoklávban vizsgálták sztearinsav hidrogénezését redukált NiMo/γ-Al_2O_3-β-zeolit katalizátoron, dodekán oldószer jelenlétében, 380 °C-on 4 óra tartózkodási idő esetén, folyamatos kevertetés mellett. Egy kísérletsorozat lefolytatásához 2 g alapanyagot, 12 g oldószert és 0,15 g katalizátort használtak, a nyomást 1 és 40 bar között változtatták. 30 bar nyomáson 95 – 100% konverzió mellett 85 – 90% alkán és 5 – 10% alkén hozamot értek el, főként C_{18} és C_{17} n-paraffinok keletkeztek. Megállapították, hogy a redukált katalizátor elősegítette a HDO reakciókat, a H_2 nyomás növelése pedig növelte a konverziót (85 → 100%), a C_{18} szelektivitást (1 → 60%) és az alkán szelektivitást (64 → 96%) [139].

1.2.5.3.Zsírsavakkal végzett további kísérletek

Hossain és munkatársai vizsgálták olajsav dekarboxilezését szubkritikus víz felhasználásával, aktív szén katalizátoron, folyamatos üzemmódban, fixágyas csőreaktorban. 91% konverziót értek el 400 °C-on, 2 óra tartózkodási idő és 4:1 víz:olajsav arány mellett. Megállapították, hogy a mellékreakciók során keletkező hidrogén elegendő az olajsav telítéséhez, mivel főként telített szénhidrogének keletkeztek; közel 90%-ban heptadekán [140]. Zhong és munkatársai porított Ni katalizátoron tanulmányozták palmitinsav oxigéneltávolító reakcióit 5,7 ml térfogatú rozsdamentes acél csőreaktorban. A kísérletek során vizet alkalmaztak oldószerként és hidrogénforrásként, a vízből történő H_2 előállítás érdekében Zn katalizátort adtak a rendszerhez. 0,1 mmol palmitinsavhoz 1 mmol Ni és 2 mmol Zn katalizátort adtak, majd a reaktort vízzel megtöltötték, a tökéletes keveredés érdekében a reaktort egy mechanikus karral rázatták. Megállapították, hogy a reakció idő 16 órára történő növelésével 80%-ra, míg a hőmérséklet 250 °C-ról 300 °C-ra növelésével 0-ról 79%-ra nőtt a pentadekán hozam [141]. Ezek az eljárások nem elég gazdaságosak ipari méretben való megvalósításhoz a túl nagy tartózkodási idő, valamint a víztől való elválasztás miatt.

Zsírsavból számos vegyület (alkoholok, alkánok, ketonok, hidroxisavak) állítható elő biokémiai úton történő oxidációval is. Ezek az eljárások egyelőre nem gazdaságosak, kicsi a produktivitásuk, valamint legtöbbször élelmiszeripari célra is felhasználható alapanyagokból indulnak ki, így iparilag még nem megvalósíthatóak [142].

Zsírsavak biodízellé történő átalakíthatóságát is vizsgálták, ennek során megállapították, hogy a telítetlenség mértékének növekedésével ugyan csökken a CFPP értéke, de kisebb lesz a cetánszám, valamint romlik az oxidációs stabilitás is [143, 144].

E módszerek ipari megvalósíthatósága nem gazdaságos. Ezért érdemes zsírsavak hidrogénező oxigéneltávolítását vizsgálni kőolajfinomítói áramokkal történő együttes hidrogénezés során. Kőolajfinomítói környezetben rendelkezésre áll a már meglévő üzem, ahol szulfidált állapotú átmenetifém katalizátorokat alkalmaznak, illetve általában van nagy mennyiségű hidrogént előállító üzem is.

Boonyasuwat és munkatársai tanulmányozták pálma zsírsav desztillátum (84,5% FFA) és könnyűgázolaj (545 mg/kg kéntartalom) együttes hidrogénezését kereskedelmi, szulfidált $CoMo/Al_2O_3$ katalizátoron (3,6 m^3). A kísérleteket 1 m átmérőjű, 6 m hosszú, közel adiabatikus, fix ágyas reaktorban végezték, 25 barg nyomás és 630 Nm^3/m^3 H_2/alapanyag arány mellett; a reaktor tetején a hőmérséklet 285 °C, a folyadékterhelés

0,75 h^{-1} volt. A zsírsav desztillátum aránya 5, 8, 12, 25% volt. Megállapították, hogy a zsírsav jelenléte csökkentette a kéntelenítés hatásfokát, ugyanakkor az oxigéneltávolítás hatásfoka minden esetben megfelelően nagy volt (> 98%). Ezenkívül növelte a reaktor hőmérsékletét, 25% bekeverési arány esetén 65 °C-kal. A termékek kéntartalmának legalacsonyabb értéke 28 mg/kg volt. Megállapították továbbá, hogy a hőmérséklet emelkedésével a hidrogénező oxigéneltávolító reakciók aránya csökkent a DCO_x reakciókhoz képest. A termékek cetánindex értékei nőttek (59,3 → 67,9), sűrűségük pedig csökkent (0,818 → 0,801 g/cm^3) az alapanyag zsírsavfrakció arányának növelésével, a normál C_{15}-C_{18} paraffinok keletkezése miatt [145].

Sági és munkatársai vizsgálták különböző kőolajfinomítói áramok (finomítatlan gázolaj és 5 – 10% FCC könnyű ciklusolaj), és hulladék zsírsavelegy (5, 10, 20%) együttes hidrogénezését kereskedelmi, szulfidált $NiMo/Al_2O_3$ katalizátoron (80 cm^3), 1,0 – 2,0 h^{-1} folyadékterhelésen, 40 – 70 bar-on, 320 – 380 °C-on és 600 Nm^3/m^3 H_2/alapanyag arány mellett, 100 cm^3 térfogatú csőreaktorban, folyamatos üzemmódban. A céltermékhozam csökkent a zsírsav arány növelésével az alapanyagban. Ebben az esetben is azt tapasztalták, hogy a DCO_x reakciók aránya nőtt a HDO reakciókhoz képest a hőmérséklet növelésével. A nyomás növelése kedvezett a HDO reakcióknak. A termékek aromástartalma nőtt a könnyű ciklusolaj és csökkent a zsírsav bekeverési arányának növelésével. A zsírsav bekeverésének hatására csökkent a termékek sűrűsége és nőtt a CFPP értékük. Megállapították, hogy a zsírsav bekeverése ellensúlyozta a könnyű ciklusolaj bekeverésének kedvezőtlen hatásait a termékek minőségére. Nagy hozammal (94 – 96%) állítottak elő a szabványnak megfelelő tulajdonságú gázolajfrakciót viszonylag magas hőmérsékleten (365 °C) és nagy nyomáson (70 bar) 1,0 h^{-1} folyadékterhelésen [146].

1.2.6. Alternatív gázolaj keverőkomponensek előállításának ipari megvalósításai

A – biogázolaj kiváló minőségi jellemzői miatt – a dízelgázolajok előnyös keverőkomponense lehet. Mivel tulajdonságai jobbak, mint a legtöbb hagyományos gázolajfrakcióé, ezért lehetővé teszi kevésbé jó minőségű keverőkomponensek felhasználását is a dízelgázolajokban. A hagyományos frakciókkal korlátlanul elegyíthető, így a biogázolaj előállítás könnyen integrálható már meglévő kőolajfinomítói struktúrába [147]. A főbb alternatív gázolaj keverőkomponens előállító technológiákat a 6. táblázatban foglaltam össze [50, 148 – 152].

A UOP LLC és az Eni S.p.A. együtt szabadalmaztatta az Ecofining eljárást, amely segítségével trigliceridek és/vagy szabadzsírsavak hidrogénező oxigéneltávolításával szénhidrogén motorhajtóanyagokat lehet előállítani. Ennek kereskedelmi elnevezése Honeywell Green Diesel. A technológiában állóágyas reaktort alkalmaznak 300 °C-on, 27,5 – 41,4 bar-on. Az eljárás második lépése hidroizomerizálás, így megfelelő hidegfolyási tulajdonságokkal rendelkező termék állítható elő [50]. A Neste Oil Oyj fejlesztette ki azt az eljárást, amellyel növényolajok hidrogénezésével állítanak elő olyan szénhidrogén motorhajtóanyagokat, melynek tulajdonságai kedvezőbbek a fosszilis eredetű gázolajénál és a biodízelénél, ez az úgynevezett NexBTL renewable diesel [153, 154].

A Haldor Topsoe vállalat átalakított egy meglévő kőolajfinomítói üzemet tallolaj hidrogénezésére. Mivel a tallolaj főként zsírsavakat és gyantát tartalmaz, ezért a hidrogénező lépés elé beiktattak egy észterezőt. Így a zsírsavakat metil-észterekké alakították át, hogy elkerüljék a korróziót. Az üzem jól működik akár 30% megújítható alapanyagot tartalmazó elegyek hidrogénezése során [150]. A UPM eljárásainak alapanyaga is tallolaj, szintén előkezelést alkalmaznak a hidrogénező lépés előtt [152].

6. Táblázat
Alternatív gázolaj keverőkomponens előállító technológiák

Licensor	Technológia	Alapanyag	Megvalósítás	Forrás
Albermarle	GoBio T300 katalizátor	Finomított szójabab olaj, tisztított szója, faggyú, kukorica olaj, jatrofa olaj, algaolaj	Kísérleti üzem	[148]
Axens	Vegan	Növényolaj és állati zsír	Nincs adat	[149]
Haldor Topsoe	Hidrogénezés	Különböző megújítható alapanyag-források (állati zsírok, növényolajok, pirolízis olajok)	Két állati zsiradék átalakító üzem	[150]
Neste Oil	NExBTL	100% állati zsiradék/növényolaj	Több működő üzem	[151]
UOP/Eni	EcoFining	100% növényolaj	Több működő üzem	[50]
UPM	BioVerno	Nyers tall olaj	Építés alatt álló üzemek	[152]

Alternatív komponens-tartalmú motorhajtóanyagok együttes hidrogénezéssel történő előállítását számos korábbi Tanszéki kutatás során vizsgálták [155 – 170]. Zsírsavak és kőoaljfinomítói áramok együttes minőségjavítására az ExxonMobil, az IFP és a Chevron vállalat szabadalmaztatott eljárást. Ezekben az a közös, hogy első lépésben átmenetifém-tartalmú katalizátoron (Co, Mo, Ni, W/SiO_2, SiO_2-Al_2O_3, Al_2O_3) hidrogénezik az alternatív

komponens-tartalmú gázolaj elegyeket, majd nemesfém-tartalmú (Pd, Pt) katalizátoron izomerizálják, ha szükséges. A találmányok főbb tulajdonságai a 7. táblázatban láthatóak [170 – 174].

7. Táblázat
Alternatív komponens-tartalmú gázolaj előállító találmányok

Vállalat	Alapanyag	1. hidrogénezés	Izomerizálás		Forrás
		Műveleti paraméterek	*Katalizátor*	*Műveleti paraméterek*	
Chevron	legfeljebb 10% növényolaj-tartalmú gázolaj	290 – 430 °C 35 – 100 bar	Pd, Pt/SM-3, SAPO-11, SSZ-32, ZSM-23, ZSM-22	260 – 400 °C 14 – 140 bar 9 – 900 Nm^3/m^3	[171]
IFP	1 – 99% állati/növényi zsírok/olajok; főként trigliceridek, zsírsavak és észterek	180 – 310 °C 10 – 60 bar 0,2 – 5,0 h^{-1} 150 – 1500 Nm^3/m^3	Pt, Pd/ SiO_2-Al_2O_3, Al_2O_3	200 – 450 °C 20 – 90 bar 0,5 – 5, 0 h^{-1} 150 – 1000 Nm^3/m^3	[172]
Exxon-Mobil	0,5 – 50% növényolaj/ állati zsír	150 – 430 °C 10 – 150 bar 0,5 – 5,0 h^{-1} 300 – 650 Nm^3/m^3	Pt, Pd		[173]
Exxon-Mobil	legfeljebb 10% állati/növényi zsírok/olajok; főként trigliceridek, zsírsavak	260 – 400 °C 7 – 35 bar 0,5 – 1,5 h^{-1} 540 Nm^3/m^3	zeolit, SAPO	280 – 380 °C 2 – 210 bar 0,1 – 5, 0 h^{-1} 90 – 900 Nm^3/m^3	[174]
Exxon-Mobil	legfeljebb 10% triglicerid, zsírsav	315 – 345 °C 15 – 20 bar 0,25 – 1,5 h^{-1} 110 – 180 Nm^3/m^3	Pt, Pd		[175]

A Chevron vállalat által szabadalmaztatott találmány legfeljebb 10% növényolaj-tartalmú gázolajok minőségjavítását írja le. Az első lépésben előállított frakció kéntartalma < 20 mg/kg. Ezt izomerizálják, az így kapott frakciót gáz-folyadék szeparációval választják szét, a folyadék termék zavarosodáspontja -10 °C alatti [171].

Az IFP vállalat találmánya 1 – 99% állati/növényi zsírok/olajok; főként trigliceridek, zsírsavak és észterek valamint 99 – 1% gázolaj együttes minőségjavítását mutatja be. Az első hidrogénező lépés után szükséges lehet egy második hidrogénező lépés az

izomerizáció előtt. Ezt 300 – 400 °C-on, 0,2 – 4,0 h^{-1} és 50 – 2000 Nm^3/m^3 H_2/alapanyag arány mellett és 10 – 250 bar-on végzik [172].

Az ExxonMobil vállalat találmányai az alternatív komponens-tartalmú elegyek minőségjavítására szolgáló mindhárom eljárás esetén több lépéses hidrogénezést javasolnak az izomerizáló lépés előtt, ha az első lépés után a termékek kéntartalma nem éri el a legfeljebb 10 mg/kg értéket. A második hidrogénező lépés során szigorúbb műveleti paraméterek alkalmazását javasolják [173 – 175].

A főbb alternatív komponens-tartalmú gázolaj előállító technológiákat a 8. táblázatban foglaltam össze [50, 176 – 181].

8. Táblázat
Alternatív komponens-tartalmú gázolaj előállító technológiák

Licensor	Technológia	Alapanyag	Megvalósítás	Forrás
Albermarle	Optimalizált CoMo NiMo katalizátor rendszer	Növényolaj (legfeljebb 10%) és gázolaj elegy	Kísérleti üzem CoMo, NiMo katalizátor	[176 - 178]
BP	Green hidrogénező eljárás	Állati zsír és fosszilis eredetű kőolajfinomítói áram	5% zsírtartalmú elegy átalakítása Ausztráliában	[179]
ConocoPhilips/ Tyson	Kőolajfinomítói eljárás hidrogénező lépéssel megújítható gázolaj előállítására	Állati zsír és kőolaj elegy	COP kőolajfinomító, Írország, szójabab olaj alapanyag	[180]
Haldor Topsoe	Green diesel együttes hidrogénezés	30% megújítható, tallolaj és könnyűgázolaj elegy	1 üzem	[152]
Petrobras	H-Bio eljárás	Növényolaj/állati zsiradék (75%-ig) és fosszilis eredetű gázolajok elegye (lepárlási gázolaj, kokszolói gázolaj, FCC könnyű ciklusolaj)	Legalább 4 átalakított kőolajfinomítói üzem	[50]
Repsol YPF	The Singular Strategic Project	Növényolaj fosszilis gázolajfrakció elegy	Kísérleti üzem	[181]

Az Advanced Refining Technologies 10 – 80% megújítható alapanyagot tartalmazó elegyek hidrogénezését vizsgálva megállapította, hogy a kereskedelmi AT580 és NDXi katalizátorok aktivitása a legnagyobb. A termékként kapott gázolajfrakció n-paraffin tartalma, és így cetánszáma, valamint zavarosodáspontja nőtt [50].

A műanyagok termikus/katalitikus krakkolása során keletkező frakciók minőség-javítására vonatkozóan kevés szabadalom áll rendelkezésre. Az egyik ilyenben a műanyag hulladékot előkezelés után egy csigás keverővel juttatják be a termikus krakkoló reaktorba. Az előkezelés során eltávolítják a szilárd szennyezőket. A keverőt 150 – 220 °C-ra, a reaktort 360 – 450 °C-ra melegítik infravörös fűtés segítségével. A keletkező gázokat kondenzáltatják, majd elválasztják a nem kondenzáló gázokat. A keletkező „nyers" olajat csőreaktorban hidrogénezik, ezután frakcionálják. Így jó minőségű benzin- és gázolajfrakciót állítanak elő. A keletkező gázokat fűtési célokra használják fel [182].

Egy másik szabadalom szerint a műanyag krakkolásból származó olajból katalitikus desztillációval (katalizátor: ZSM-5, Y-zeolit, β-zeolit) nyerik ki a petróleum- és gázolajfrakciót. Ezeket a frakciókat enyhe körülmények között hidrogénezik fémtartalmú (Ni, Cu, Pd, Ru, Pt/SiO_2, Al_2O_3, TiO_2, SiO_2-Al_2O_3, Al_2O_3-TiO_2) katalizátoron, 10 – 60 bar nyomáson és 30 – 120 °C-on, hogy telítsék a diolefin vegyületeket. Ezután azt hidrogénezik átmenetifém-szulfid-tartalmú (NiMo, NiW, CoMo, CoW, NiMoW, CoMoW/ SiO_2, Al_2O_3, TiO_2, SiO_2-Al_2O_3, Al_2O_3-TiO_2) katalizátoron, 200 – 350 °C-on, hogy a monoolefin vegyületek telítése mellett a kén- és nitrogéntartalmú vegyületek eltávolítása is végbemenjen. Így jó minőségű petróleum- és gázolajfrakciót állítanak elő [183].

Egy másik találmány leírása szerint a műanyag hulladékot extrúder segítségével olvadt állapotban juttatják a reaktorba, ahol inert atmoszférában történik a krakkolás. A kondenzálódó gázokat elválasztják és katalitikusan hidrogénezik, majd ismét elválasztják. Az elválasztás előtt szükség esetén katalitikus hidrogénező kéntelenítő és izomerizáló lépéseket is beiktatnak. Ezek a reakciók két sorbakötött csőreaktorban játszódnak le. Az eljárás folyamatos üzemeltetést biztosít [184].

A Veba Oil-nál volt egy hidrogénező üzem is, amelyet műanyag krakkolásból származó frakciók minőségjavítására használtak. A Németországban található üzemet gazdaságossági szempontok miatt leállították [185].

1.3. Következtetések az irodalmi összefoglaló alapján

A szakirodalmi közlemények valamint a különböző előírások és szabályozások alapján megállapítottam, hogy tovább növekszik a dízelgázolajok iránti igény. Míg Európában elsősorban a minőség iránti igény fokozódik, addig a világ többi részén tovább nő a mennyiségi igény is. Az EU-ban a modern és gazdaságos Diesel-motorral hajtott személygépjárművek aránya nő a kevésbé korszerűekhez képest, amelyeket a nagyobb városok ki is tiltanak a jövőben, ezért csökken a személygépjárművek dízelgázolaj felhasználása. Ugyanakkor a haszongépjárművek elsődleges motorhajtóanyaga továbbra is a dízelgázolaj, így a közeljövőben a dízelgázolajok felhasználásának csak kismértékű visszaesése várható Európában. Ezért fontos kiváló minőségű, környezetbarát, és a lehető legkisebb károsanyag-kibocsátást eredményező hagyományos és alternatív dízelgázolajok előállítása. Hagyományos, kőolajeredetű frakciók esetén a heteroatomok és az aromások (elsősorban a többgyűrűs) eltávolítása, illetve a most érvényben lévő előírásokban meghatározottnál kisebb értékre való csökkentése a fő cél.

Az alternatív motorhajtóanyagokkal szemben támasztott követelmények is egyre szigorodnak. Az eddigiekben felhasznált komponensek legtöbbször nem elég jó minőségűek (biodízel), vagy azokat nagy mennyiségben élelmiszeripari alapanyagokból állítják elő. A legújabb EU irányelv előírja az élelmiszeriparban is felhasználható alapanyagok arányának csökkentését, és a nem élelmiszeripari, illetve hulladék alapanyagok részesedésének növelését motorhajtóanyag előállítási célokra. Ezért fontos a különböző hulladék eredetű keverőkomponensek előállíthatóságának vizsgálata.

Számos közlemény foglalkozik hulladék műanyagok termikus és/vagy katalitikus krakkolásával, de az így előállított gázolaj forráspont-tartományba eső, nagy olefintartalmú frakció közvetlen motorhajtóanyag-célú felhasználásra nem alkalmas. Ezen frakciók minőségjavításáról azonban kevés kutatási eredmény áll rendelkezésre. A frakció önmagában történő hidrogénezésével megfelelő minőségű termék állítható elő, ugyanakkor önálló üzem ilyen célra való létrehozása és üzemeltetése gazdaságilag megkérdőjelezhető.

A különböző növényolajok és faipari alapanyagok feldolgozása során nagy zsírsavtartalmú hulladék elegy keletkezik, amely sem élelmiszeripari, sem takarmányozási célokra nem használható fel, ártalmatlanítása pedig költséges. A zsírsavak szerkezetükből adódóan enyhébb körülmények között hidrogénezhetőek, mint a növényolajok.

Ugyanakkor önmagukban történő hidrogénezésük mégsem kedvező, savasságuk korróziós problémák kialakulásához vezethet.

A különböző hulladék eredetű alapanyagok és kőolajeredetű, finomítatlan gázolajok együttes minőségjavítása kedvező megoldás lehet gazdasági szempontból is alternatív komponens-tartalmú dízelgázolajok előállítására. A nagy olefintartalmú, a nagy zsírsavtartalmú, a nagy kén- és többgyűrűs aromástartalmú frakciók hidrogénezésére is alkalmazhatóak átmenetifém-tartalmú katalizátorok. Ezen alternatív-komponenst tartalmazó, kőolajeredetű frakcióval alkotott kétkomponensű elegyek együttes hidrogénezéséről kevés információ áll rendelkezésre a szakirodalomban. A poliolefin krakkfrakciót és zsírsavfrakciót is tartalmazó gázolajfrakció (háromkomponensű elegyek) együttes minőségjavításáról eddig nem született szakirodalmi közlemény. Ezért megállapítottam, hogy az egyes alapanyagelegyek katalitikus átalakítása során célszerű megvizsgálni a különböző műveleti paraméterek hatását a keletkező termékek hozamára és minőségére. Továbbá tanulmányozni kell a különböző lejátszódó reakciók (olefin- és aromástelítés, O-, S-, N-eltávolítás) egymást befolyásoló hatását, különös tekintettel a két különböző hulladék eredetű frakciót egyszerre tartalmazó háromkomponensű elegyek esetében.

2. KÍSÉRLETI TEVÉKENYSÉG

A következőkben ismertetem a kísérleti munka célkitűzéseit, a különböző forrásokból származó alapanyagok gázolaj forráspont-tartományba eső szénhidrogénekké való heterogén katalitikus átalakításának vizsgálatára végzett kísérleti tevékenység feltételeit (alapanyagok, katalizátor, segédanyagok, kísérleti berendezés, műveleti paraméter-kombinációk, vizsgálati és számítási módszerek), valamint a technológiai kísérletsorozatok lefolytatásának és az előállított termékek szétválasztásának módját.

2.1. Célkitűzések

Kutatási tevékenységem során célkitűzésem volt olyan alternatív komponens-tartalmú dízelgázolaj keverőkomponens előállítása, amely tejesíti az MSZ EN 590:2017 szabvány előírásait. Az alapanyagok kiválasztásánál figyelembe vettem, hogy a belőlük előállítható termékek elméleti normál- és izoparaffin tartalma a lehető legnagyobb legyen. Ennek keretében vizsgáltam hulladék poliolefin termikus krakkolásából származó frakció és nagy zsírsavtartalmú hulladék frakció finomítatlan gázolajjal történő együttes hidrogénezését. Célom volt a műveleti paraméterek hatásának vizsgálata a különböző alapanyagelegyek átalakíthatóságára, a lejátszódó reakciókra és az előállított céltermékek minőségére. Ezenkívül vizsgáltam a komponensek kölcsönhatását a reakció feltételek között, illetőleg azok változásával.

2.2. Felhasznált anyagok

A felhasznált nagy kén- és aromástartalmú gázolajokat és katalizátort a MOL Nyrt. bocsátotta a MOL Ásványolaj- és Széntechnológiai Intézeti Tanszék rendelkezésére.

2.2.1. Katalizátor

A különböző alapanyagelegyek katalitikus átalakítása során célirányosan kiválasztott, kereskedelmi $NiMo/Al_2O_3$-P katalizátort alkalmaztunk. Ezt két fő szempont miatt választottuk ki; az egyik, hogy nagy kéntartalmú gázolajok kéntelenítésére megfelelően alkalmazható [32, 186], a másik pedig, hogy a katalizátor az oxigéneltávolítás szempontjából is nagy aktivitású legyen (DCO_x és HDO úton is) [127]. Az alkalmazott katalizátor főbb tulajdonságait a 9. táblázat tartalmazza.

A $NiMo/Al_2O_3$-P katalizátor foszfortartalma növeli a Brönsted savasságot és elősegíti a Ni-Mo-S aktív fázis kialakulását. Így növeli a katalizátor kéntelenítő aktivitását. A kísérletsorozatok megkezdése előtt a katalizátort minden esetben „in situ” szulfidálással aktiváltam.

9. Táblázat
Az alkalmazott katalizátor főbb jellemzői

Tulajdonság	Ni, %	Mo, %	Foszfortartalom, %	Fajlagos (BET) felület, m^2/g
$NiMo/Al_2O_3$-P	2,3	11,0	2,3	188

2.2.2. Alapanyagok

Alternatív gázolaj keverőkomponensek egyik alapanyagforrásaként nagy zsírsavtartalmú hulladék frakciót (FFA) alkalmaztam, amelynek főbb tulajdonságait és összetételét a 10. táblázat tartalmazza. Ez növényolaj előállítás során keletkezett hulladék, melynek ártalmatlanítása nem megoldott.

10. Táblázat
A felhasznált nagy zsírsavtartalmú hulladék főbb tulajdonságai

			Összetétel	**Érték, %**
Sűrűség, 15,6 °C	0,9215	g/cm^3		
Törésmutató	1,4718			
CFPP	+20	°C	Mirisztinsav (C14:0)	0,09
Kéntartalom	13	mg/kg	n-C_{19}	0,10
Nitrogéntartalom	27	mg/kg	Metil-palmitát (C16:0)	0,03
Hidrogéntartalom	11,46	%	Palmitinsav (C16:0)	6,14
Savszám	222,95	mg KOH/g	n-C_{20}	0,79
Zavarosodási pont	18	°C	C_{18}-metil-észterek	0,18
Lobbanáspont	240	°C	Olajsav (C18:1)	69,20
Dermedéspont	17	°C	Propil-sztearát	2,19
Kinematikai viszkozitás, 40 °C	24,21	mm^2/s	Észterek keveréke	6,41
Fémtartalom, mg/l			Dimer észterek	0,14
B	7,0		Monogliceridek	0,16
Ca	0,5		Digliceridek	1,02
Fe	0,5		Trigliceridek	2,98
P	0,3		Ismeretlen	6,57

A másik alternatív alapanyagként felhasznált frakciót adalékolatlan, műanyagipari hulladék polipropilén termikus krakkolásával állítottuk elő a Tanszéken. Ezt a műveletet nagylaboratóriumi, 5 kg/óra betáplálású, folyamatos üzemű berendezésben végeztük,

550 °C hőmérsékleten [87]. Az alapanyag előmelegítve, olvadt állapotban került a reaktorba, ahol további olvadás után krakkolódtak a szénhidrogénláncok. Az itt keletkezett terméket gáz-, benzin-, petróleum-, gázolaj-, alapolaj- és maradékfrakciókra választottuk szét desztillációval. Az így előállított gázolaj forráspont-tartományú középfrakció (PPGO) GC-MS elemzés alapján főként izoolefineket (14. melléklet) tartalmazott, főbb tulajdonságait a 11. táblázatban foglaltam össze.

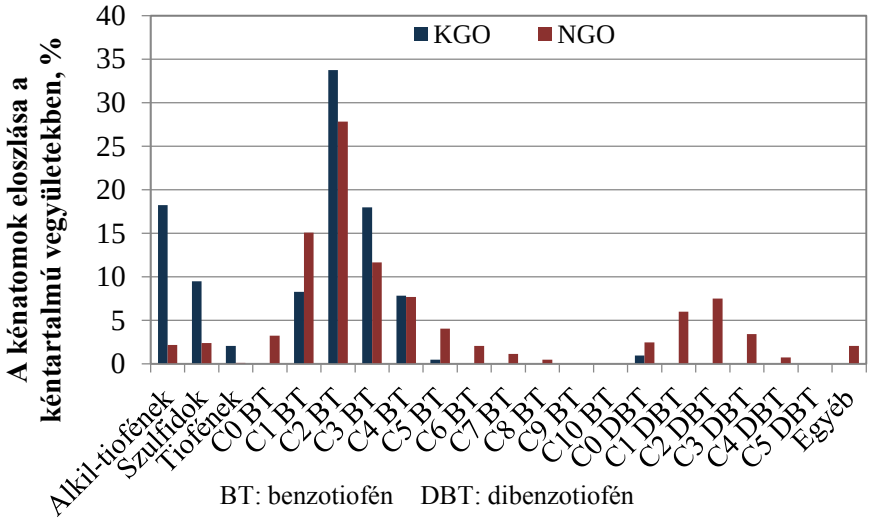
11. Táblázat
A polipropilén krakkolásával előállított középfrakció főbb tulajdonságai

Tulajdonság	PPGO
Sűrűség, 15,6 °C, g/cm^3	0,8023
Kinematikai viszkozitás, 40 °C, mm^2/s	3,707
Hidegszűrhetőségi határhőmérséklet, °C	-16
Olefintartalom/izoolefin-tartalom, %	95,5/89,0
Jódszám, g I_2/100 g	169
Savszám, mg KOH/g	4,50
Összes aromástartalom, %	0,1
Többgyűrűs aromástartalom, %	0,0
Törésmutató	1,4504
Kéntartalom, mg/kg	7
Nitrogéntartalom, mg/kg	11
Hidrogéntartalom, %	14,10
Cetánindex	67,3
Desztillációs jellemzők, °C	
Kezdőforráspont	166
10 ftf%	224
30 ftf%	251
50 ftf%	279
70 ftf%	311
90 ftf%	341
Végforráspont	343

Az alternatív komponensek hatásain kívül célom volt vizsgálni különböző minőségű gázolajok hatását is az alternatív komponensek átalakíthatóságára. A felhasznált finomítatlan gázolajok főbb tulajdonságai a 12. táblázatban találhatók. A könnyűgázolaj (KGO) végforráspontja alacsonyabb, kén- és nitrogéntartalma pedig kisebb volt a nehézgázolajénál (NGO). A könnyűgázolaj frakció könnyebben kénteleníthető vegyületeket tartalmazott, kisebb volt a dibenzo-tiofén tartalma (10. ábra).

12. Táblázat
A különböző minőségű gázolaj alapanyagok főbb tulajdonságai

Tulajdonság	Könnyűgázolaj	Nehézgázolaj
Sűrűség, 15,6 °C, g/cm^3	0,8436	0,8471
Kinematikai viszkozitás, 40 °C, mm^2/s	2,549	2,892
Hidegszűrhetőségi határhőmérséklet, °C	-31	0
Savszám, mg KOH/g	0,20	2,75
Összes aromástartalom, %	35,4	32,9
Többgyűrűs aromástartalom, %	12,5	12,6
Törésmutató	1,4698	1,4733
Kéntartalom, mg/kg	5762	7396
Nitrogéntartalom, mg/kg	19	246
Hidrogéntartalom, %	13,10	13,07
Cetánindex	47,2	49,5
Desztillációs jellemzők, °C		
Kezdőforráspont	110	120
10 ftf%	215	202
30 ftf%	247	245
50 ftf%	260	272
70 ftf%	272	301
90 ftf%	294	347
Végforráspont	309	368



10. Ábra
A kőolajeredetű gázolajfrakciók kéntartalmú vegyületeinek eloszlása

2.2.3. Felhasznált gázok és segédanyagok

A kísérletek lefolytatásához a Messer Hungarogáz Kft. által forgalmazott, kereskedelemben beszerezhető palackozott, 2.5 ipari minőségű hidrogént használtunk (99,5% H_2). Az alapanyagok és termékek gázkromatográfiás elemzéséhez is az e cég által forgalmazott nagytisztaságú gázokat (4.6-os He, szintetikus levegő) alkalmaztam.

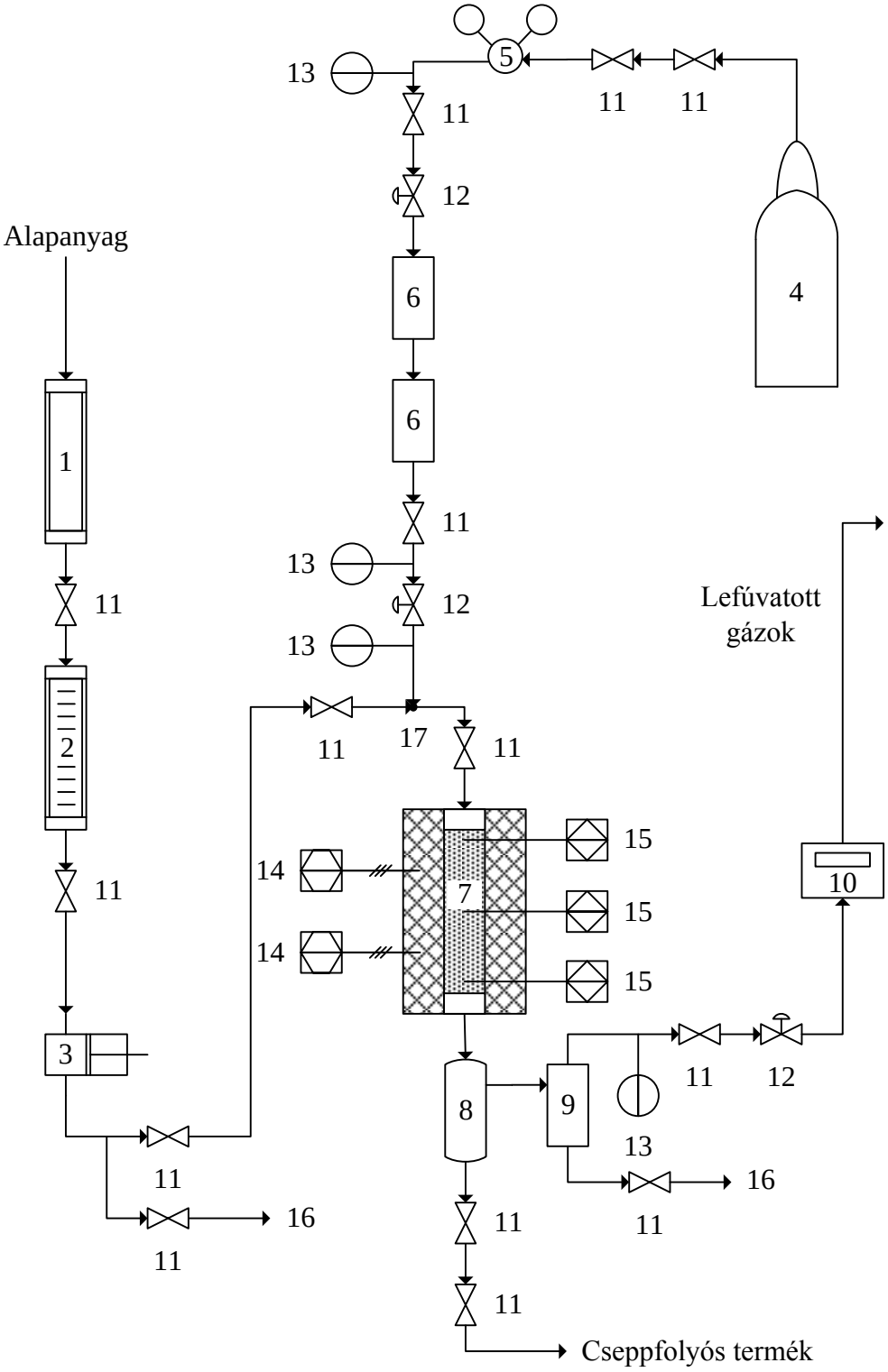
A katalizátor szulfidálásához is egy kéntartalmú, finomítatlan könnyű lepárlási gázolajfrakciót alkalmaztunk. Ennek kéntartalmát dimetil-diszulfiddal (MERCK) 2,5%-ra állítottuk be, mely a kísérletek körülményei között könnyen bomlik, így biztosítja a katalizátor megfelelő szulfidálását. A szulfidálószer főbb tulajdonságait a 13. táblázatban foglaltam össze.

13. Táblázat
A katalizátor szulfidálásához felhasznált lepárlási gázolaj főbb tulajdonságai

Minőségi jellemző	Szulfidáló szer
Sűrűség, g/cm^3, 15,6 °C	0,8347
Kinematikai viszkozitás, mm^2/s, 40 °C	2,300
Kéntartalom, mg/kg	7200
Nitrogéntartalom, mg/kg	23
Összes aromástartalom, %	27,2
Többgyűrűs aromástartalom, %	6,5
Hidegszűrhetőségi határhőmérséklet, °C	-24
Desztillációs jellemzők, °C	
Kezdőforráspont	183
10 ftf%	212
30 ftf%	239
50 ftf%	252
70 ftf%	266
90 ftf%	287
Végforráspont	301

2.3. Kísérleti berendezés

A katalitikus kísérleteket a MOL Ásványolaj- és Széntechnológiai Intézeti Tanszék munkatársainak segítségével végeztem, folyamatos üzemmódban. Ennek során egy 100 – 100 cm^3 hasznos térfogatú, egyszeri átfutású (átvezetésű), visszakeveredés mentes csőreaktort tartalmazó iker-reaktorrendszer egyik ágát alkalmaztuk. A berendezés tartalmazta az összes olyan főbb készüléket és gépegységet (szivattyúk, szeparátorok, hőcserélők, szabályzók, stb.), amelyek az ipari hidrogénező üzemekben is megtalálhatók (11. ábra).



11. Ábra
Az alkalmazott kísérleti berendezés elvi vázlata
(1 tároló büretta; 2 adagoló büretta; 3 dugattyús szivattyú; 4 gázpalack; 5 reduktor; 6 gázszárító; 7 reaktor, 8 szeparátor, 9 gázszűrő; 10 gázóra; 11 elzáró szelep; 12 szabályozószelep; 13 manométer; 14 reaktorfűtés; 15 reaktor hőmérsékletmérés; 16 légtelenítő csonk; 17 keveredési pont)

Az alapanyagot a termosztált tároló és adagoló bürettán keresztül egy dugattyús szivattyú továbbította a keveredési pontra, ahol elegyedett a szárítón keresztül érkező hidrogén gázzal. Az egyesült gáz- és folyadékáram bejutott az elektromos fűtésű reaktorba. A hőmérsékletet a katalizátorágy mentén három ponton mértük. A reaktor után a szeparátorban a gázhalmazállapotú termékek kondenzálódtak, az alacsony forráspontú komponensek (hidrogén, kén-hidrogén, ammónia, szén-monoxid, szén-dioxid és könnyű krakktermékek) pedig gáz formájában távoztak. A szeparátor előtti és utáni csőszakasz temperálható. A cseppfolyós termékeket a szeparátor és hűtő alatti elzáró szelepek nyitásával vettük le.

A berendezés alkalmas volt a főbb műveleti paraméterek olyan pontossággal történő tartására, ami legalább az iparban alkalmazottaknak is megfelel (hőmérséklettartomány: 300 – 380 °C, nyomástartomány: 40 – 70 bar). A kísérleteket 80 cm^3 állandósult állapotú katalizátoron végeztük folyamatos üzemmódban. A reaktor állapotát akkor tekintettük állandósultnak, ha a mérési paraméterek legalább 2 – 4 órán át már csak az előírt határokon belül változtak. Az egyes mérési pontok főperiódusának időtartama legalább 4 – 6 óra volt. A katalizátor aktivitásának állandóságát úgy követtük nyomon, hogy az egyes vizsgált hőmérsékleteken mindig megismételtük az első mérési pontok egyikét.

A kísérletek végrehajtása során a mérendő adatokat 15 percenként jegyeztük fel. A műveleti paramétereket a következő pontossággal tartottuk: folyadékbetáplálás sebessége: ± 1,5%, hőmérséklet: ± 1,0 °C, nyomás: ± 0,5 bar, H_2/alapanyag térfogatarány: ± 2,0%.

2.4. Kísérleti módszer

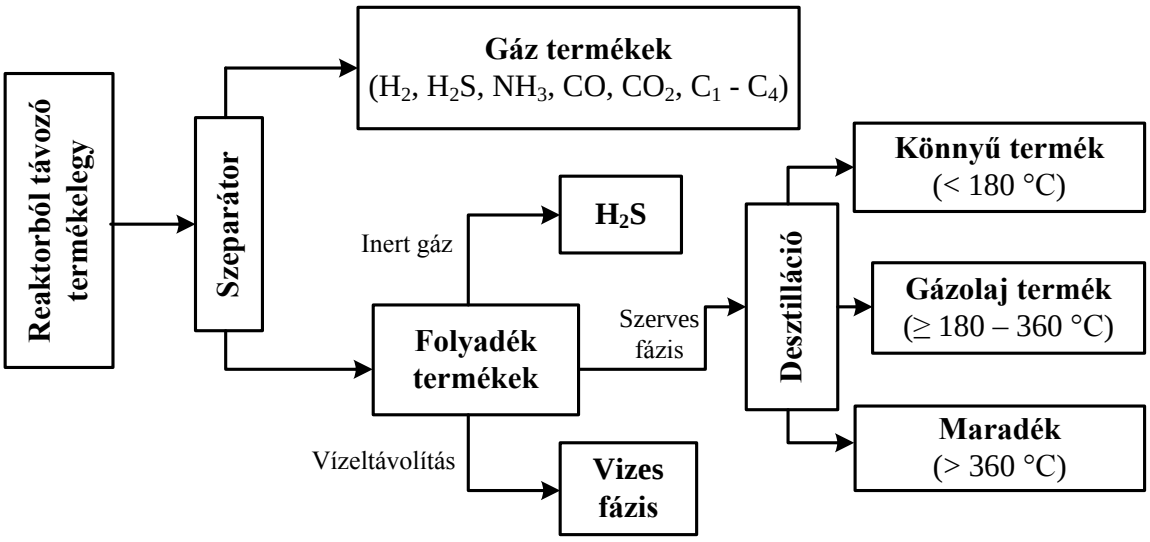
Az előzőekben ismertetett célkitűzések érdekében hat heterogén katalitikus kísérletsorozatot folytattunk le; 5, 10, 20 és 30% PPGO és könnyű-, valamint nehézgázolaj elegyek, 10, 20 és 30% FFA és könnyű-, valamint nehézgázolaj elegyek, továbbá 10 illetve 20% PPGO mellett 10, 20 és 30% FFA-t tartalmazó nehézgázolaj elegyek hidrogénezését vizsgáltuk. Ezen kísérletsorozatok főbb paramétereit a 14. táblázatban foglaltam össze. A kísérletsorozatokat folyamatos üzemmódban végeztük állandósult állapotú, kereskedelmi katalizátoron. Az alkalmazott műveleti paraméterek a Tanszék korábbi eredményei és szakirodalmi információk alapján a következőek voltak: 400 és 600 Nm^3/m^3 H_2/alapanyag arány; 300 – 360 °C hőmérséklet; 40 – 70 bar nyomás; 1,0 – 3,0 h^{-1} LHSV. A műveleti paraméterek értékeinek kiválasztása során figyelembe vettem az ipari hidrogénező kéntelenítő üzemek gyakorlatát is.

14. Táblázat
Az elvégzett heterogén katalitikus kísérletek főbb paraméterei

Paraméter	Kísérletsorozat					
	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Kőolajeredetű komponens	KGO	NGO	KGO	NGO		
Alternatív komponens	PPGO		FFA		PPGO + FFA	
PPGO aránya, %	5, 10, 20, 30, 100		-		10	20
FFA aránya, %	-		10, 20, 30			
Katalizátor	$NiMo/Al_2O_3/P$					
Hőmérséklet, °C	300 – 360		300 – 380		300 – 360	
Nyomás, bar	50	50, 60, 70	50		40, 50, 60	
Folyadékterhelés, h^{-1}	1,0 – 3,0					
H_2/alapanyag arány, Nm^3/m^3	400		600			

2.5. Termékelegy szétválasztás

A reaktorból kilépő termékelegyet szeparátorban gáz és folyadék fázisra választottuk szét. A gáztermék (elegy) tartalmazta az át nem alakult hidrogént, a kén-hidrogén formájában távozó kenet, az ammónia formájában távozó nitrogént, a szén-monoxid és szén-dioxid formájában távozó oxigént és a krakkoló mellékreakciók során keletkező könnyű szénhidrogéneket. A szeparátorból távozó folyadékelegyet egy vizes és egy szerves fázisra választottuk szét. Az utóbbiból inert gáz átbuborékoltatásával és visszafolyó hűtő alkalmazásával távolítottuk el a beoldott gázokat. A szerves fázist atmoszférikus desztillációval benzin- és gázolaj forráspont-tartományú frakciókra valamint maradékra választottuk szét (12. ábra).



12. Ábra
A reaktorból kilépő termékelegy szétválasztásának elvi vázlata

2.6. Vizsgálati és számítási módszerek

Az alapanyagok és termékek tulajdonságainak meghatározására a 15. táblázatban összefoglalt analitikai módszereket alkalmaztam.

Az alapanyagok és céltermékek hidrogéntartalmának meghatározása alacsony felbontású Nukleáris Mágneses Rezonancia spektroszkópiával történt (5. melléklet).

A C=O és C=C kötések azonosításához MIR tartományban működő FT-IR spektrométert (BRUKER VERTEX 70) használtam, OPUS 6.5 spektroszkópiai programmal. A spektrumot NaCl ablakú transzmissziós küvettában vettem fel, szobahőmérsékleten. A küvetták réstávolsága 486 és 76 µm volt. A kalibrálás menetét a 6. melléklet tartalmazza.

15. Táblázat
Az alapanyagok és termékek jellemzésére alkalmazott vizsgálati módszerek

Vizsgált jellemző	Vizsgálati módszerek
Sűrűség 15,6 °C-on	MSZ EN ISO 12185:2004
Desztillációs jellemzők	MSZ EN ISO 3405:2011
Kinematikai viszkozitás 40 °C-on	MSZ EN ISO 3104:1996
CFPP	MSZ EN 116:1999
Aromástartalom	MSZ EN 12916:2000
Savszám	MSZ 11723-3:1967
Jód-bróm szám	MSZ EN 19974:1967
Kenőképesség	MSZ EN ISO 12156-1:2016
Cetánindex	MSZ EN ISO 4264
Származtatott cetánszám	EN 15195 (IP 498)
Hidrogéntartalom	ASTM D7171-05
Nitrogéntartalom	MSZ 11794:2002
Kéntartalom	MSZ EN 20846:2012
Kéntartalmú vegyületek	2D-GC-PFD
Oxigéntartalmú vegyületek	BRUKER VERTEX 70 FTIR Spektrométer
Olefintartalom	GC-MS: Shimadzu QP2010 Plus, Shimadzu QP2010 SE
Szénhidrogén összetétel	Shimadzu HT-GC 2010

Az alapanyagok és céltermékek kéntartalmú vegyületeinek meghatározására 2D-GC-PFD készüléket alkalmaztunk, amely meghatározás paramétereit a 7. melléklet tartalmazza.

A cseppfolyós- és gáztermékek szénhidrogén összetételét a 8. mellékletben található módszer szerint határoztuk meg.

A kén-, nitrogén-, oxigénatomok eltávolítása során az elméleti hozam értékek meghatározásakor teljes heteroatom-eltávolítást feltételeztem (9. melléklet). A lejátszódó dekarboxilező/dekarbonilező (DCO_x) és a hidrogénező oxigéneltávolító (HDO) reakciók arányát a GC elemzés alapján számítottam ki (10. melléklet).

A hulladék poliopropilén krakkolásával előállított frakció és gázolajjal alkotott elegyeinek olefintartalmát GC-MS módszerrel határozták meg a Szerves Kémiai Intézeti Tanszéken (11. melléklet).

A céltermékek cetánindexét a 12. mellékletben található képlet szerint határoztam meg.

A Diesel-motorok kipufogógázaiban lévő egyes károsanyag komponensek, illetőleg azok csoportjainak mennyiségét (utóátalakító katalizátor alkalmazása nélkül) az „Európai Autó/Olaj Program” keretében kidolgozott összefüggésekkel számítottam ki (13. melléklet) [4].

3. KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

A továbbiakban polipropilén termikus krakkolásával előállított nagy olefintartalmú középfrakció (C_{14}-C_{21}) különböző minőségű finomítatlan gázolajokkal alkotott elegyeinek, nagy zsírsavtartalmú hulladék különböző minőségű gázolajokkal alkotott elegyeinek, valamint a mindkét alternatív komponenst tartalmazó háromkomponensű alapanyagelegyek katalitikus hidrogénezésének eredményeit mutatom be. Összefoglalom a céltermék gázolajfrakció hozamának és minőségi jellemzőinek változását a műveleti paraméterek és az alapanyagelegyek összetételének függvényében, és megadom a tendenciák alakulásának okait. Ismertetem a különböző vegyülettípusok hidrogénezését befolyásoló tényezőket, kiemelten az egyes alapanyag-komponensek kölcsönhatásait az adott reakciókörülmények között.

3.1. A hulladék polipropilén termikus krakkolásával előállított nagy olefintartalmú középfrakció és könnyűgázolaj együttes hidrogénezése

A hulladék eredetű polipropilén termikus krakkolásával kapott, nagy olefintartalmú középfrakció dízelgázolaj keverőkomponenssé való átalakíthatóságát önmagában néhány rövid idejű kísérletben (lásd 14. melléklet), és részletesen finomítatlan könnyűgázolaj frakcióval alkotott elegyeiben heterogén katalitikus kísérlet-sorozatokban vizsgáltuk.

A következőkben bemutatásra kerülő kísérletsorozat célja hulladék polipropilén termikus krakkolásával nyert középfrakció (gázolaj forráspont-tartományú) és egy finomítatlan, kőolajeredetű gázolajfrakció különböző arányú elegyeinek (5, 10, 20, 30 és 100% krakktermék) együttes minőségjavítási lehetőségének tanulmányozása volt, dízelgázolaj keverőkomponens előállítására. Ennek keretében célom volt a krakkfrakció instabilis (hőre és oxidációra érzékeny) olefin vegyületeinek a lehető legteljesebb hidrogénezése (telítése) és a gázolajfrakció kéntartalmának gyakorlatilag teljes eltávolítása, továbbá aromástartalmának (különösen a többgyűrűsöknek) minél nagyobb mértékű telítése. Az alkalmazott katalizátort ($NiMo/Al_2O_3/P$), az alapanyagként felhasznált krakkfrakció és könnyűgázolaj tulajdonságait a 2.2. alfejezetben (41. o) ismertettem; az utóbbiakból előállított alapanyagelegyek főbb tulajdonságait a 16. táblázat tartalmazza. A GC-MS módszerrel meghatározott olefintartalmú alapanyagok MIR spektrumán a C=C kötés rezgésének tartományában jól látható, hogy a krakkfrakció koncentrációjának növekedése nagyobb abszorbanciájú csúcsokat eredményezett (15. melléklet). A kísérletsorozatot 300 – 360 °C hőmérséklettartományban, 50 bar nyomáson, 1,0 – 3,0 h^{-1}

folyadékterhelés és 400 Nm^3/m^3 H_2/alapanyag arány mellett folytattuk le. A számos eredmény közül csak a fontosabbakat mutatom be részletesen a következő alfejezetekben, a további eredmények a 14 – 21. mellékletben találhatóak.

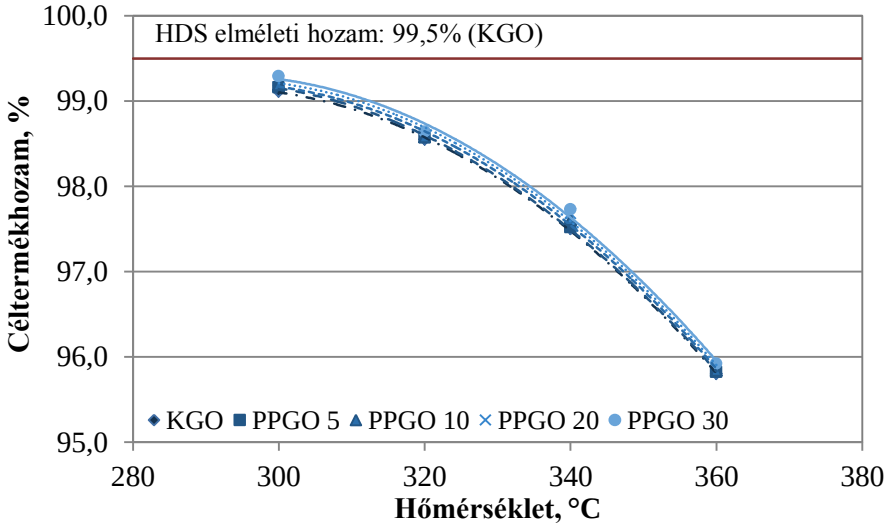
16. Táblázat
A felhasznált alapanyagelegyek főbb tulajdonságai

Főbb tulajdonság	PPGO 5	PPGO 10	PPGO 20	PPGO 30
PPGO részaránya, %	5	10	20	30
Sűrűség, 15,6 °C, g/cm^3	0,8407	0,8390	0,8310	0,8295
Kinematikai viszkozitás, 40 °C, mm^2/s	2,591	2,639	2,789	2,909
CFPP, °C	-27	-26	-26	-25
Olefintartalom, %	4,9	9,5	19,8	29,6
Összes aromástartalom, %	33,1	31,5	28,1	24,4
Többgyűrűs aromástartalom, %	11,8	11,3	10,1	8,7
Törésmutató	1,4687	1,4669	1,4657	1,4645
Kéntartalom, mg/kg	4950	4681	3648	3554
Nitrogéntartalom, mg/kg	4	4	4	4
Hidrogéntartalom, %	13,18	13,21	13,46	13,53
Jód-bróm szám, g I_2/100 g	11,0	16,0	26,0	39,0
Cetánindex	48,9	49,9	53,9	54,5
Desztillációs jellemzők, °C				
Kezdőforráspont	144	141	169	136
10 ftf%	223	223	228	227
30 ftf%	247	247	250	250
50 ftf%	261	262	265	265
70 ftf%	275	277	282	283
90 ftf%	299	303	315	318
Végforráspont	323	329	336	341

3.1.1. A céltermékek hozamának alakulása

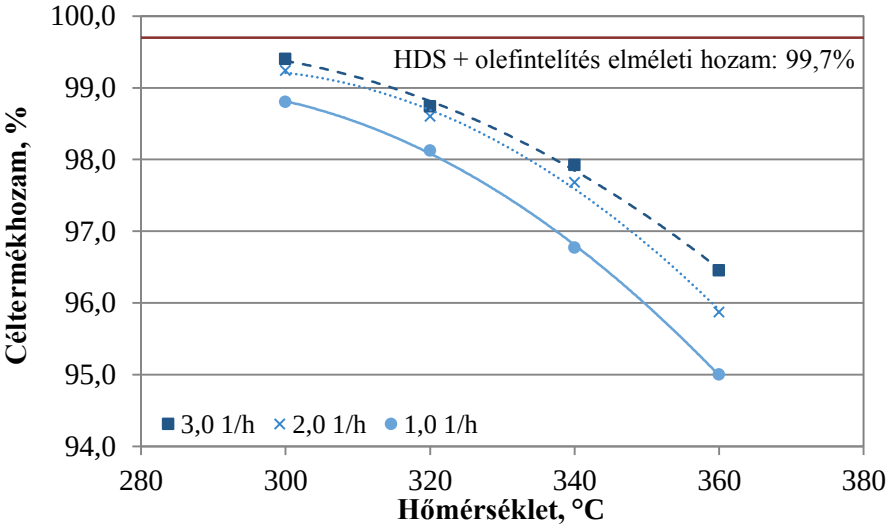
Az előállított céltermékek hozama minden esetben nagyobb volt, mint 95%. A különböző alapanyagelegyekből előállított cseppfolyós céltermékek hozamának alakulása a műveleti hőmérséklet és az alapanyag összetétel függvényében a 13. ábrán látható (az elméleti hozamokat a 9. melléklet tartalmazza). A hozam értékét a kéntelenítő reakciókban H_2S formájában eltávozó kén, a krakkolódási reakciókban keletkező könnyebb szénhidrogének, az olefin- és aromás szénhidrogének hidrogénezésekor és a kéntelenítéskor beépülő hidrogén mennyisége határozta meg. E reakciók mértéke nőtt a hőmérséklet emelésével és a folyadékterhelés csökkenésével, különösen a kettő együttes hatására, a vizsgált tartományban. Ennek oka, hogy a hőmérséklet növelése fokozta a katalizátor hidrogénező aktivitását, a folyadékterhelés csökkentése pedig megnövelte az

egyes vegyületek tartózkodási idejét a katalitikusan aktív helyeken. Az alapanyagelegyek PPGO-tartalmának növelésével azok kéntartalma már eleve kisebb volt. Ennek megfelelően nagyobbak voltak a termékhozamok, amit az olefinek telítése tovább növelt. A folyadékterhelés változtatásának hatását a 20% PPGO-t tartalmazó alapanyag esetén a 14. ábra mutatja be. A folyadékterhelés növelésével csökkent a tartózkodási idő, így kisebb mértékben játszódtak le a hidrogénező és krakkoló reakciók is, tehát kismértékben nőtt a termékhozam [87, 89]. (A többi alapanyag összetétel esetén a céltermékhozamok alakulásának tendenciája hasonló volt, lásd 16. melléklet.)



13. Ábra

Céltermékhozamok változása a hőmérséklet és az alapanyag összetétel függvényében ($2{,}0\ h^{-1}$, 50 bar, 400 Nm^3/m^3)



14. Ábra

Céltermékhozamok változása az alkalmazott műveleti paraméterek függvényében (PPGO 20; 50 bar, 400 Nm^3/m^3)

A céltermékek mellett keletkező gáztermékek (0,6 – 4,9%) kénhidrogént és C_1-C_4 szénhidrogéneket tartalmaztak. A keletkező könnyűtermékek (< 180 °C) mennyisége 1% alatt volt.

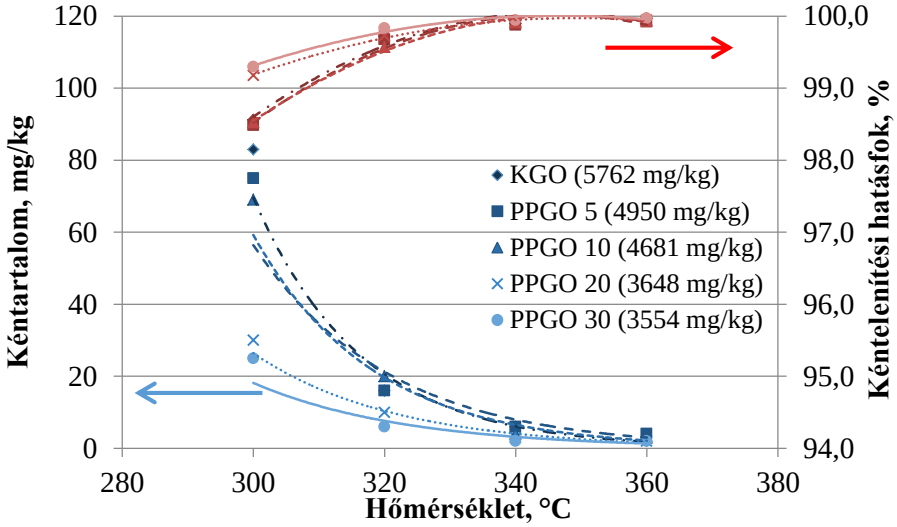
Az olefinek telítésének hatása a céltermékek hozamára azonos volt minden vizsgált hőmérsékleten. A jód-brómszám értékek minden céltermék esetében < 1,0 g I_2/100 g voltak. A vizsgált műveleti paraméterkombinációk és minden alapanyag esetén valamennyi céltermék olefintartalma a kimutathatósági határ alatt volt. Tehát az olefinek telítése gyakorlatilag teljes mértékben végbement. Ennek oka az volt, hogy az alapanyagban lévő vegyületek közül az olefinek hidrogénezése a leggyorsabb a vizsgált katalitikus rendszerben [87, 89].

Az olefinek közeli infravörös spektrumán 1680 – 1630 cm^{-1} hullámszám-tartományban jól azonosítható az olefines C=C kettőskötés rezgése [187]. A krakkfrakció esetén ez a csúcs az alapanyagok spektruma alapján 1650 cm^{-1} hullámszámnál volt látható. Felvettem a céltermékek MIR spektrumát is (17. melléklet). Mivel az olefines C=C kettőskötés rezgés csúcsai nem jelentek meg a céltermékek spektrumain, ez is megerősítette, hogy az olefinek hidrogénezése teljes mértékben végbement.

3.1.2. A céltermékek kéntartalmának alakulása

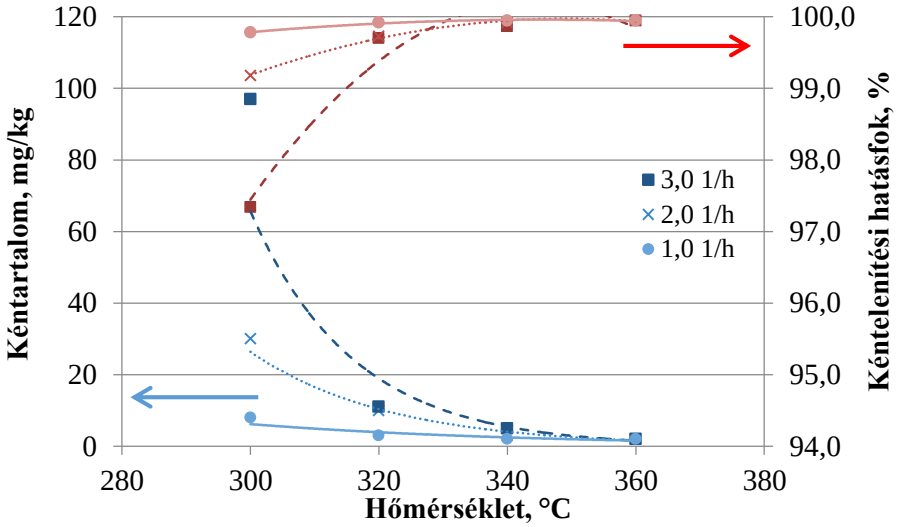
A 15. ábra szemlélteti a különböző alapanyagokból kapott céltermékek kéntartalmának változását, valamint a kéntelenítési hatásfok alakulását a hőmérséklet függvényében 2,0 h^{-1} folyadékterhelés esetén. A PPGO kis kéntartalma (7 mg/kg) miatt az alapanyagok PPGO-tartalmának növelésével azok kéntartalma már eleve kisebb volt. Az ezen alapanyagok katalitikus átalakításakor nyert céltermékek kéntartalma kisebb volt azonos hőmérséklet és LHSV értékek esetén. A legkisebb kéntartalmú terméket a PPGO 30 alapanyagból előállított cseppfolyós céltermékek esetén kaptam. A kéneltávolítás hatásfoka nőtt az alapanyagok PPGO-tartalmának növelésével. Ennek oka, hogy a kisebb kéntartalmú alapanyagok hidrogénezésekor a kénvegyületek számára nagyobb volt a szabadon hozzáférhető aktív helyek száma a katalizátoron. Tehát az alapanyagok olefintartalma nem volt jelentős hatással a kéneltávolító reakciókra a vizsgált műveleti paraméterek mellett. A 340 °C-on és efölött kapott céltermékek kéntartalma a dízelgázolaj termékszabványban meghatározott határérték (≤ 10 mg/kg) alatti volt minden alapanyag és folyadékterhelés esetén (20. és 21. melléklet) [87, 89].

A PPGO 20 alapanyag esetén kapott céltermékek kéntartalma csökkent, kéntelenítési hatásfoka nőtt a hőmérséklet növelésével, illetve a folyadékterhelés csökkentésével (16. ábra). A hőmérséklet és a tartózkodási idő növelésével nőtt a hidrogénező kéntelenítő reakciók mértéke és a kéneltávolítási hatásfok. (A tendencia a többi alapanyag esetén is hasonlóan alakult.)



15. Ábra

Céltermékek kéntartalmának változása és a kéntelenítési hatásfok alakulása a hőmérséklet és az alapanyag összetétel függvényében (2,0 h^{-1}, 50 bar, 400 Nm^3/m^3)



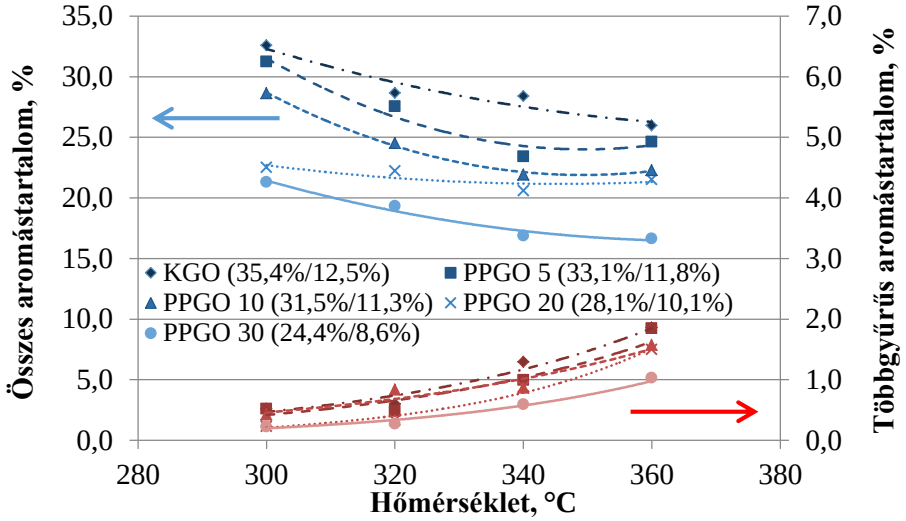
16. Ábra

Céltermékek kéntartalmának változása és a kéntelenítési hatásfok alakulása az alkalmazott műveleti paraméterek függvényében (PPGO 20: 3648 mg/kg; 50 bar, 400 Nm^3/m^3)

3.1.3. A céltermékek aromástartalmának alakulása

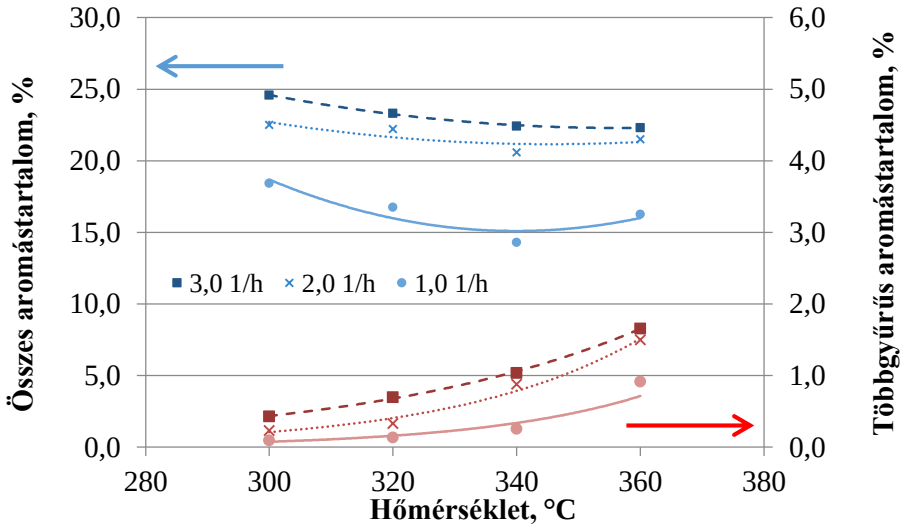
A PPGO-frakció gyakorlatilag aromásmentes volt, így a gázolajba történő bekeverésének mértékével arányosan kisebb volt az alapanyagok aromástartalma. A nagyobb PPGO-tartalmú alapanyagokból kisebb aromástartalmú céltermékeket kaptam (17. és 18. ábrák). A PPGO bekeverési arány növelésével nőtt az aromástelítési hatásfok (17. táblázat), amelyet az alapanyagelegyek kisebb kéntartalmú vegyület és aromás szénhidrogén tartalma okozott. Ezek csökkentik a katalizátor egységnyi aktív helyein lejátszódó kompetitív reakciók számát. Ez az oka annak is, hogy a folyadékterhelés csökkentésével csökkent a céltermékek összes- és többgyűrűs aromástartalma is, azaz nőtt az aromástelítési hatásfok (20. és 21. melléklet) [87, 89].

A hőmérséklet növelésével az összes aromástartalom 340 °C-ig csökkent, ezután nőtt, a többgyűrűs aromástartalom pedig kismértékben nőtt. Ennek oka az, hogy az aromástelítési reakciók erősen exotermek, ezért bár a hőmérséklet növelése kinetikailag kedvez a hidrogénező reakcióknak egy bizonyos mértékig, ezután termodinamikai gátlás lép fel [29]. A céltermékek többgyűrűs aromástartalma minden esetben az MSZ EN:590 szabványban előírt legfeljebb 8,0% alatti volt [87, 89].



17. Ábra

Céltermékek összes- és többgyűrűs aromástartalmának alakulása a hőmérséklet és az alapanyag összetétel függvényében (2,0 h^{-1}, 50 bar, 400 Nm^3/m^3)



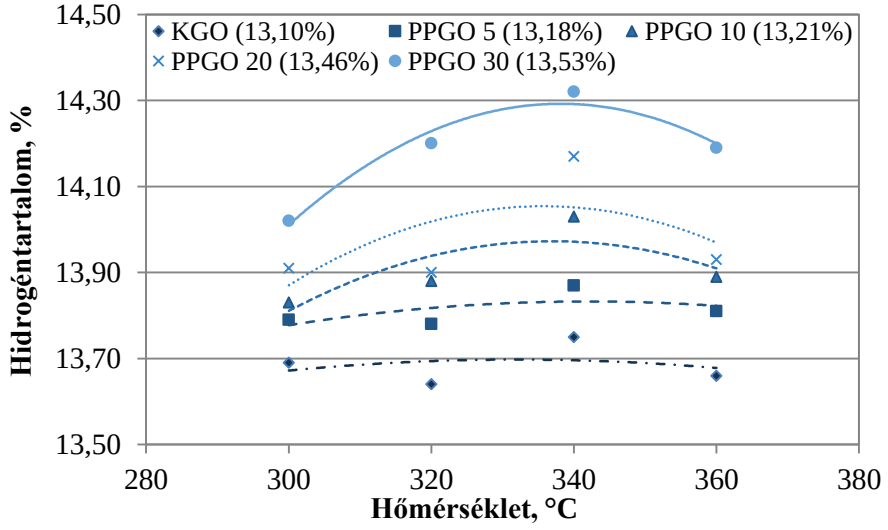
18. Ábra
Céltermékek összes- és többgyűrűs aromástartalmának változása az alkalmazott műveleti paraméterek függvényében (PPGO 20: 28,1%/10,1%; 50 bar, 400 Nm^3/m^3)

17. Táblázat
Az aromástelítési hatásfok alakulása a műveleti paraméterek függvényében

Műveleti paraméterek	**Aromástelítési hatásfok, %**											
Hőmérséklet, °C	**300**			**320**			**340**			**360**		
LHSV, h^{-1}	***1,0***	***2,0***	***3,0***	***1,0***	***2,0***	***3,0***	***1,0***	***2,0***	***3,0***	***1,0***	***2,0***	***3,0***
KGO	23,4	7,9	5,4	33,4	19,0	9,4	46,4	27,7	17,2	37,2	24,2	16,9
PPGO 5	23,8	5,6	2,7	37,1	16,8	10,9	49,8	29,3	21,0	42,6	25,6	19,8
PPGO 10	23,7	9,1	3,9	42,3	22,2	12,5	51,4	30,5	20,1	41,1	29,2	20,4
PPGO 20	34,4	19,9	12,5	40,3	20,9	17,1	49,1	26,7	20,2	42,1	23,4	20,6
PPGO 30	26,7	12,7	5,1	48,9	20,8	12,8	54,3	30,8	18,5	46,6	31,8	22,5

3.1.4. A céltermékek hidrogéntartalmának változása

A céltermékek hidrogéntartalmának változása az alkalmazott műveleti hőmérséklet és az alapanyag összetétel függvényében a 19. ábrán látható (19. melléklet). A céltermékek hidrogéntartalma nagyobb lett az alapanyagelegyek PPGO-tartalmának növelésével, mert a PPGO-frakció több, mint 95%-ban olefineket tartalmazott, melyek hidrogénezése minden esetben teljes mértékben végbement, így molekulaszerkezetükben nagy hidrogéntartalmú paraffinok keletkeztek. A céltermékek hidrogéntartalmának alakulását az olefinek és aromások telítése, valamint a heteroatom-eltávolítás együttes hatása befolyásolta. Az olefinek telítése minden vizsgált hőmérsékleten teljes, a heteroatom-eltávolítás is már 300 °C-on kellően nagymértékű volt. Az aromások telítése csökkent a hőmérséklet emelésével, így kisebb lett a céltermékek hidrogéntartalma 340 °C felett. A céltermékek relatív hidrogéntartalmára a PPGO-tartalom volt a legnagyobb hatással.



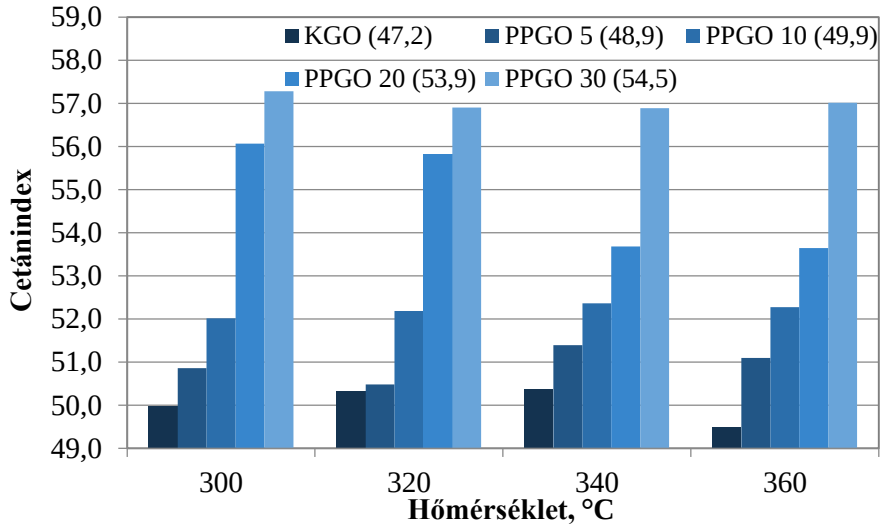
19. Ábra

Céltermékek hidrogéntartalmának alakulása a hőmérséklet és az alapanyag összetétel függvényében (1,0 h^{-1}, 50 bar, 400 Nm^3/m^3)

3.1.5. A céltermékek alkalmazástechnikai tulajdonságainak változása

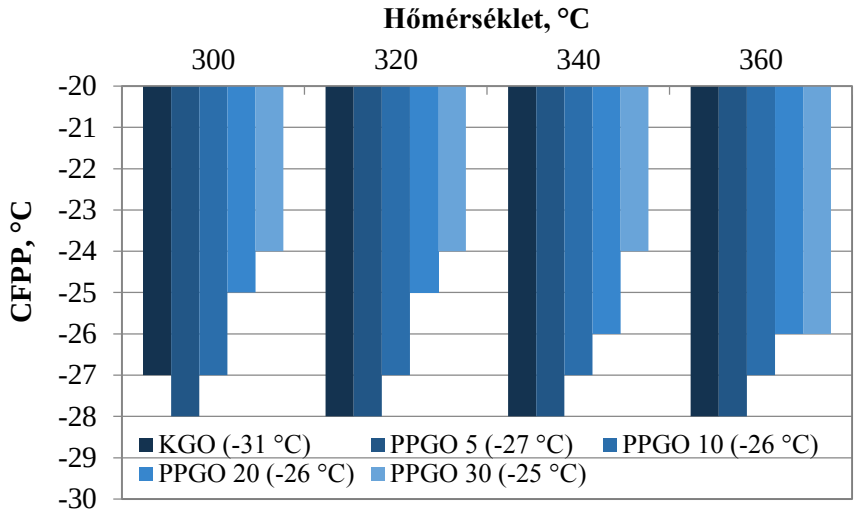
A céltermékek desztillációs jellemzői megfeleltek az MSZ EN 590:2017 dízelgázolaj szabványban előírtaknak (18. melléklet). A különböző alapanyagokból előállított céltermékek sűrűsége az előzőekben bemutatott változók és termékjellemzők változásának megfelelően alakult (20. melléklet). A céltermékek sűrűségére az alapanyagok összetétele jelentős hatással volt. A krakkfrakció bekeverési arányának növelésével csökkent az alapanyagok és céltermékek sűrűsége annak kis sűrűsége miatt. Emellett a céltermékek sűrűsége kismértékben csökkent a műveleti hőmérséklet emelésével is. Ennek oka az volt, hogy a katalizátor aktivitása nagyobb volt magasabb hőmérsékleten (kinetikai hatás), így a hidrogénezés mértéke is nőtt. A céltermékek sűrűsége minden esetben az érvényes termékszabványban előírt határértékek között volt (0,8200 – 0,8450 g/cm^3), kivéve a 30% PPGO-t tartalmazó alapanyagelegyekből előállított céltermékek esetén (< 0,8200 g/cm^3) [87, 89].

Az alapanyagok minősége jelentős hatással volt a céltermékek cetánindex értékeire, a műveleti hőmérséklet növelése kisebb hatású volt (20. ábra). Az alapanyag nagyobb PPGO-tartalmával nőtt a céltermékek cetánindexe. Ezt az olefinek hidrogénezésekor keletkező paraffin szénhidrogének részarányának növekedése okozta. Ez csökkentette a sűrűséget és növelte a középátlagos forráspontot. A céltermékek cetánindex értékeinek alakulását a desztillációs jellemzőik és a sűrűségük változása határozta meg, tehát a cetánindex értékeik ezen hatások eredőjeként adódtak [87, 89].



20. Ábra
Céltermékek cetánindexének változása a hőmérséklet és az alapanyag összetétel függvényében (3,0 h^{-1}, 50 bar, 400 Nm^3/m^3)

A céltermékek hidegszűrhetőségi határhőmérséklete -24 és -29 °C között változott (21. ábra). Tehát a céltermékek alkalmasak téli minőségű dízelgázolaj keverőkomponensnek a mérsékelt égövi körülmények között. Az alapanyagok összetétele és a vizsgált műveleti paraméterek változásának eredő hatása csak kismértékben befolyásolta ezt a tulajdonságot (20. melléklet) [87, 89].



21. Ábra
Céltermékek hidegszűrhetőségi határhőmérsékletének alakulása a hőmérséklet és az alapanyag összetétel függvényében (2,0 h^{-1}, 50 bar, 400 Nm^3/m^3)

A céltermékek kinematikai viszkozitása 2,272 és 2,903 mm^2/s között változott (20. melléklet), azaz teljesítette a szabvány előírásait (2,000 – 4,500 mm^2/s). A céltermékek kinematikai viszkozitás értékét főként az alapanyagok kinematikai viszkozitása határozta meg. Értéke a műveleti hőmérséklet növekedésével kismértékben

csökkent. Ez az olefinek telítése, a kéneltávolítás, valamint az aromások hidrogénezésének eredőjeként alakult ki.

Csak a 300 °C hőmérsékleten előállított céltermékek kenőképessége teljesítette a szabványban előírt legfeljebb 460 µm előírást (19. melléklet). A hőmérséklet növelésével nőtt a kopásnyom átmérője. Ennek oka főleg az volt, hogy a 300 °C felett kapott minták kén- és többgyűrűs aromástartalma már olyan alacsony volt, hogy nem tudta biztosítani a megfelelő kenést.

Az előzőeket összefoglalva; kedvező műveleti paraméterek (pl.: 320 °C hőmérséklet és 3,0 h^{-1} folyadékterhelés, 30% PPGO-tartalmú alapanyag) alkalmazása mellett a katalitikus hidrogénezés során előállított céltermék alkalmas téli minőségű dízelgázolajként való felhasználásra. (E céltermék kéntartalma 9 mg/kg, összes aromástartalma 21,3%, többgyűrűs aromástartalma 0,7%, hidegszűrhetőségi határhőmérséklete pedig -24 °C volt) [87, 89].

3.2. Hulladék polipropilén termikus krakkolásával előállított középfrakció és nehézgázolaj együttes hidrogénezése

A hulladék polipropilén termikus krakkolásából származó, nagy olefintartalmú középfrakció dízelgázolaj keverőkomponenssé való átalakíthatóságát finomítatlan nehézgázolaj frakcióval alkotott elegyei esetén is tanulmányoztam. Ennek keretében célom volt az alapanyag krakkfrakció tartalmának, annak olefin vegyületeinek, a gázolajfrakció kén- és nitrogéntartalmú vegyületeinek és aromástartalmának hidrogénezési reakciónak, továbbá ezen reakciók kölcsönhatásainak vizsgálata. Vizsgáltam továbbá a hőmérséklet (300 – 360 °C), a nyomás (40 – 60 bar) és a folyadékterhelés (1,0 – 3,0 h^{-1}) változtatásának hatását is a lejátszódó reakciókra, és a keletkező termékek hozamára és minőségére. A krakkfrakció és gázolaj különböző arányú (5, 10, 20 és 30% PPGO) elegyítésével előállított alapanyagelegyek főbb tulajdonságait a 18. táblázat tartalmazza. Az alapanyagok MIR spektrumát ebben az esetben is felvettük (22. melléklet). Az eredmények közül csak a fontosabbakat mutatom be részletesen, a többi eredmény a 23 – 28. mellékletben található.

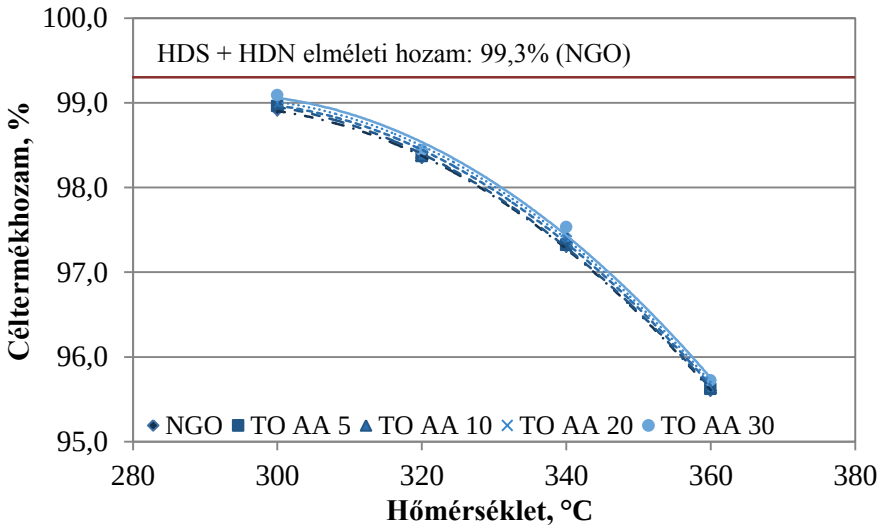
18. Táblázat
A felhasznált alapanyagelegyek főbb tulajdonságai

Főbb tulajdonság	TO AA 5	TO AA 10	TO AA 20	TO AA 30
PPGO részaránya, %	5	10	20	30
Sűrűség, 15,6 °C, g/cm^3	0,8446	0,8423	0,8377	0,8337
Kinematikai viszkozitás, 40 °C, mm^2/s	2,922	2,955	3,020	3,084
CFPP, °C	0	0	-1	-2
Olefintartalom, %	4,9	9,5	19,8	29,6
Összes aromástartalom, %	30,1	29,1	26,4	22,0
Többgyűrűs aromástartalom, %	11,6	11,1	10,1	8,4
Törésmutató	1,4720	1,4709	1,4685	1,4665
Kéntartalom, mg/kg	6552	6201	5552	4883
Nitrogéntartalom, mg/kg	211	201	188	167
Hidrogéntartalom, %	13,04	13,21	13,28	13,34
Jód-bróm szám, g I_2/100 g	17,0	22,0	32,0	45,0
Cetánindex	50,6	50,9	53,4	54,9
Desztillációs jellemzők, °C				
Kezdőforráspont	134	121	131	131
10 ftf%	203	200	208	212
30 ftf%	249	244	248	247
50 ftf%	272	271	274	275
70 ftf%	302	301	306	306
90 ftf%	346	345	349	348
Végforráspont	366	363	364	362

3.2.1. A céltermékek hozamának alakulása

A céltermékhozam alakulásának tendenciája hasonló volt a könnyűgázolajjal alkotott elegyeknél tapasztaltakhoz (3.1.1. alfejezet, 52. o), de az abszolút értékeiben eltérés volt (22. ábra). Ennek oka, hogy a nehézgázolaj nagyobb heteroatom tartalma (7396 mg/kg kén és 246 mg/kg nitrogén) miatt az alapanyagelegyeké is így változott (az elméleti hozamokat a 9. melléklet tartalmazza). Ennek megfelelően azok eltávolítása nagyobb mértékben csökkentette a céltermékhozam adatokat. A keletkező gázfrakció (0,5 – 3,1%) H_2S, NH_3 és C_1-C_4 vegyületeket tartalmazott. A könnyű cseppfolyós termékek hozama < 1% volt minden esetben. Az alapanyagelegyek PPGO-tartalmának növelésével a termékhozamok nagyobbak lettek ebben az esetben is [88, 89].

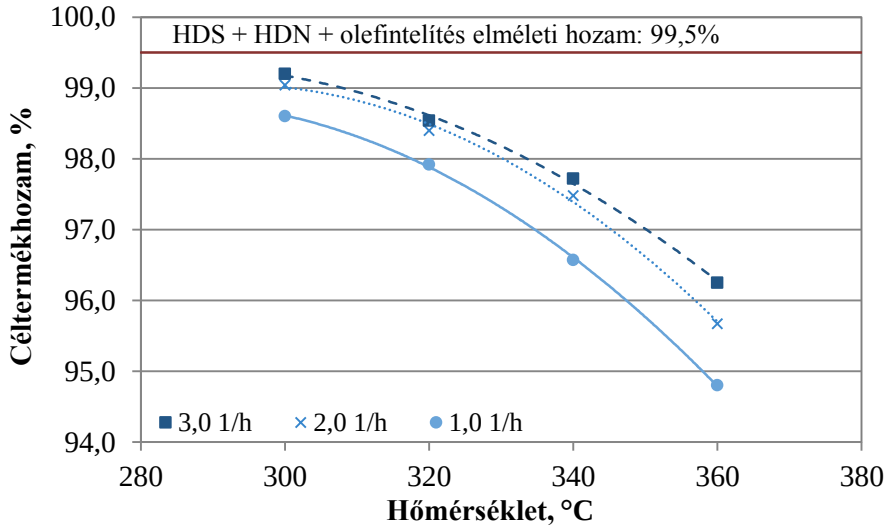
A folyadékterhelés és a hőmérséklet változtatásának hatását a 20% PPGO-t tartalmazó alapanyag esetén nyert céltermékek esetén a 23. ábra mutatja be, a tendencia a többi alapanyag esetén is hasonló volt. A hozam alakulásának okai a 3.1.1. alfejezetben (52. o) ismertetettekkel azonosak voltak. Az előállított céltermékek hozama minden esetben nagyobb volt, mint 94% (23. melléklet) [88, 89].



22. Ábra
Céltermékhozamok változása a hőmérséklet és az alapanyag összetétel függvényében ($2{,}0\ h^{-1}$, 50 bar, 400 Nm^3/m^3)

A céltermékek hozamára ebben az esetben is hasonló hatással volt az alapanyagok olefintartalma, a céltermékek jód-brómszám értékei ebben az esetben is 1,0 g I_2/100 g alattiak voltak, MIR spektrumuk a 24. mellékletben található. Az olefinek telítése ezek

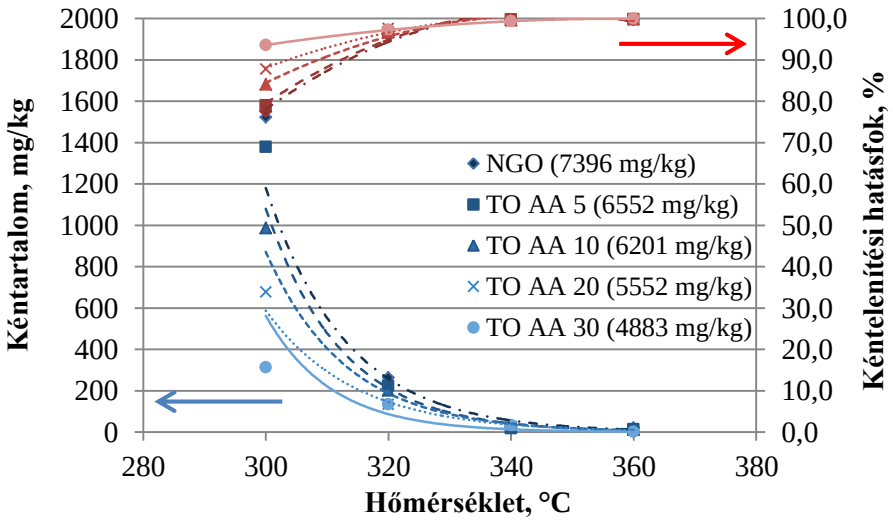
alapján ebben az esetben is teljes mértékben végbement, azok telítésére nem volt hatással az alapanyagelegyekben felhasznált gázolaj minősége [88, 89].



23. Ábra
Céltermékhozamok változása az alkalmazott műveleti paraméterek függvényében (TO AA 20; 50 bar, 400 Nm^3/m^3)

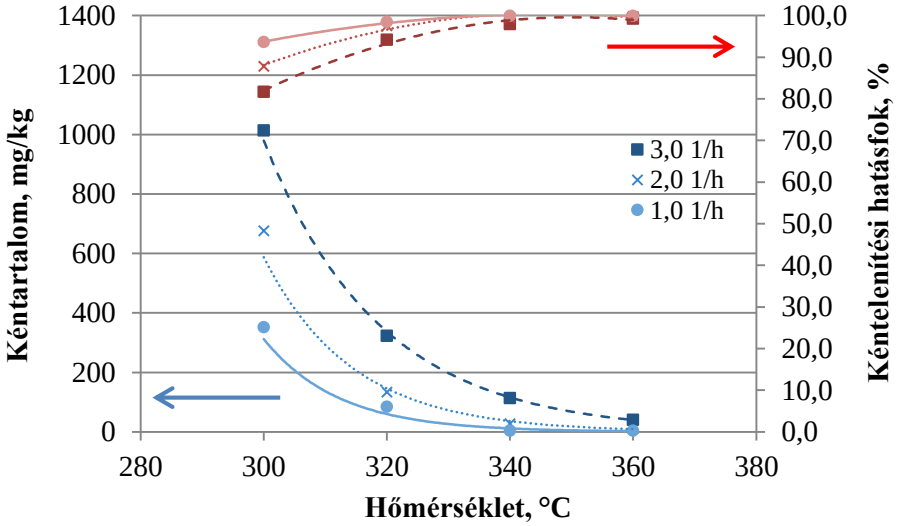
3.2.2. A céltermékek kén- és nitrogéntartalmának alakulása

A céltermékek kéntartalmának és a kéntelenítési hatásfoknak alakulását a hőmérséklet függvényében a 24. ábra (2,0 h^{-1}), míg a TO AA 20 alapanyag esetén a folyadékterelés hatását a 25. ábra szemlélteti. (A tendencia a többi alapanyag esetén is hasonlóan alakult.) A nehézgázolaj-tartalmú alapanyagok esetén lényegesen nagyobb kéntartalmú céltermékek (24., 25. és a korábbi 15., 16. ábrák összehasonlítása) keletkezésének oka nemcsak az volt, hogy a könnyűgázolaj kéntartalma eleve kisebb (5762 mg/kg) volt, hanem hogy könnyebben eltávolítható kénvegyületeket tartalmazott (dibenzo-tiofének < 1%). A nehézgázolaj kéntartalma nagyobb (7396 mg/kg) volt, és nehezebben kénteleníthető vegyületeket (dibenzo-tiofének > 20%), valamint nitrogént (246 mg/kg) tartalmazott. A tartózkodási idő növelésével csökkent a céltermékek kéntartalma; nagyobb mértékben ment végbe a nehezebben kénteleníthető vegyületekből (pl. 4-metil-dibenzo-tiofén) a kénatomok eltávolítása. Az alapanyagelegyek olefintartalma a nehézgázolaj-tartalmú alapanyagok esetében sem volt jelentős hatással a kéneltávolító reakciókra. A kéneltávolítás hatásfoka nem csökkent az olefintartalom növekedésével (27. és 28. melléklet) [88, 89].



24. Ábra

Céltermékek kéntartalmának változása és a kéntelenítési hatásfok alakulása a hőmérséklet és az alapanyag összetétel függvényében (2,0 h^{-1}, 50 bar, 400 Nm^3/m^3)

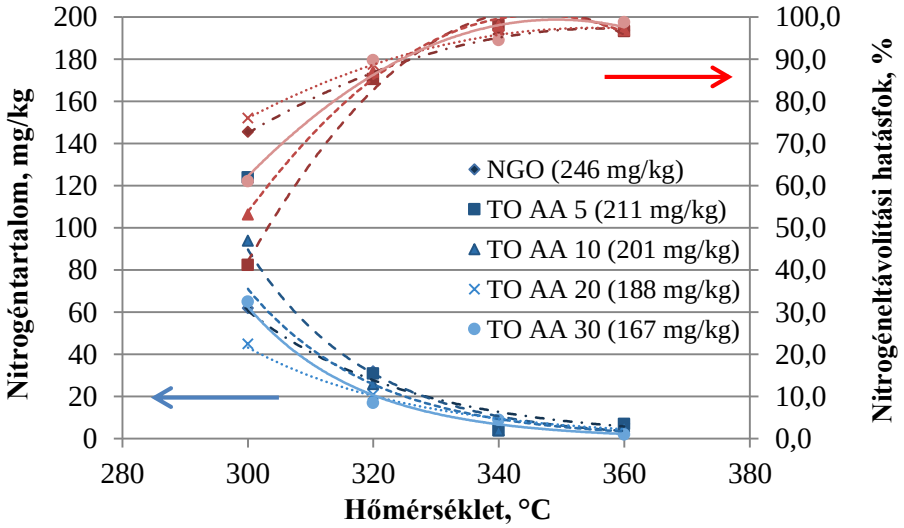


25. Ábra

Céltermékek kéntartalmának változása és a kéntelenítési hatásfok alakulása az alkalmazott műveleti paraméterek függvényében (TO AA 20: 5552 mg/kg; 50 bar, 400 Nm^3/m^3)

A nehézgázolaj-tartalmú alapanyagok nitrogéntartalma is jelentős volt (246 – 167 mg/kg), ezért vizsgáltam a céltermékek e jellemzőjének változását és más minőségi jellemzőkre gyakorolt hatását is a műveleti paraméterek függvényében. Míg az eleve kisebb kéntartalmú alapanyagokból arányosan kisebb kéntartalmú céltermékek keletkeztek, addig a nitrogéntartalmak esetén ez a tendencia eltérő volt (26. ábra). A nitrogéntartalmú vegyületek adszorpciója a legerősebb a katalizátor felületén, de ezek hidrogénezése játszódik le leglassabban, mert sok köztitermékeken keresztül lejátszódó reakciók, és nagyobb a hidrogénigényük, mint a kéntartalmú és aromás vegyületek hidrogénezésének [20]. A nitrogéneltávolító reakciók hatékonyságának alakulását befolyásolta a katalizátor

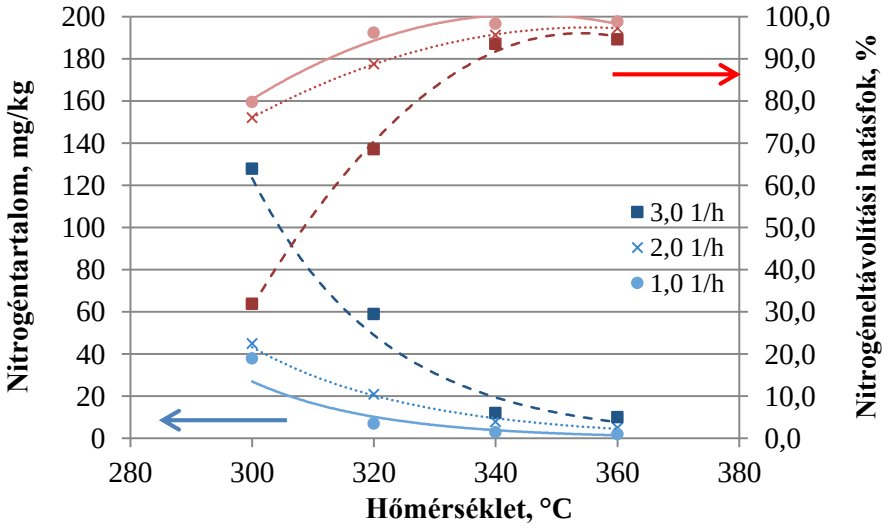
aktív helyeiért történő versengés és a hidrogénfelesleg is. A céltermékek nitrogéntartalma az alapanyagok heteroatom-, aromás- és olefintartalmának együttes hatásának eredőjeként változott. Az olefinek hidrogénezése nagyon gyorsan lejátszódik, de csökkenti a reakciók lejátszódásához rendelkezésre álló hidrogén mennyiségét [88, 89].



26. Ábra

Céltermékek nitrogéntartalmának változása és a nitrogéneltávolítási hatásfok alakulása a hőmérséklet és az alapanyag összetétel függvényében (2,0 h^{-1}, 50 bar, 400 Nm^3/m^3)

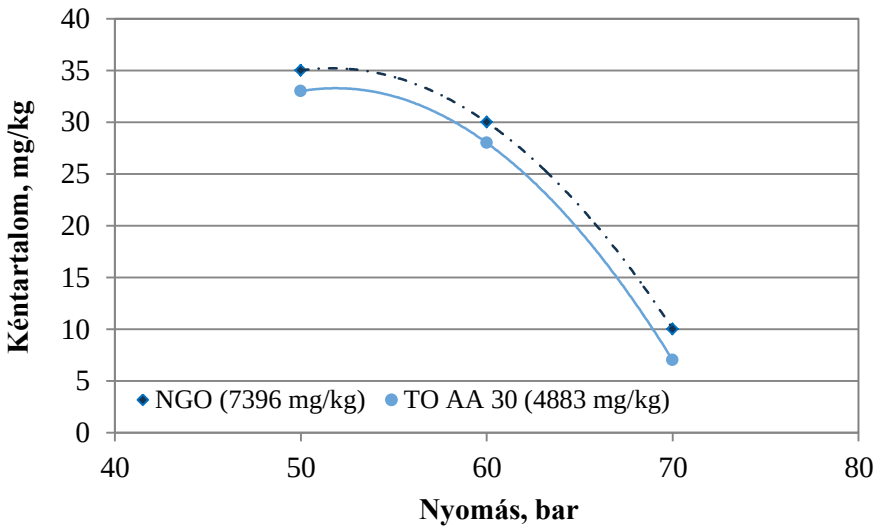
A 27. ábra a TO AA 20 alapanyagból előállított céltermékek nitrogéntartalmát szemlélteti a hőmérséklet és a folyadékterhelés függvényében. (A tendencia a többi alapanyag esetén is hasonlóan alakult.) A nitrogéneltávolító reakciók hatásfoka is nőtt az LHSV csökkentésével, azaz a hosszabb tartózkodási idővel [88, 89].



27. Ábra

Céltermékek nitrogéntartalmának változása és a nitrogéneltávolítási hatásfok alakulása az alkalmazott műveleti paraméterek függvényében (TO AA 20: 188 mg/kg; 50 bar, 400 Nm^3/m^3)

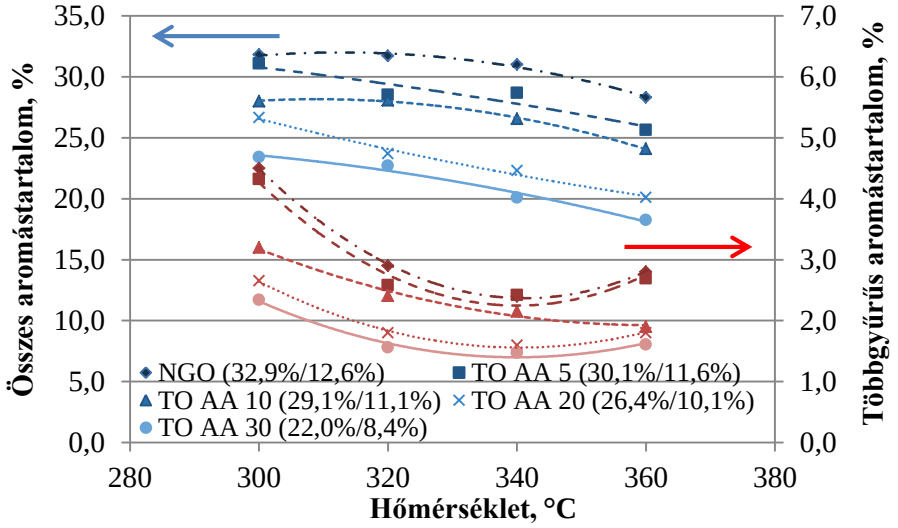
A nyomásváltoztatás hatását vizsgáltam a cseppfolyós céltermékek kéntartalmára a finomítatlan gázolajfrakció (NGO), és a 30% PPGO-t tartalmazó alapanyagelegy (TO AA 30) katalitikus hidrogénezése során (28. ábra). A nyomás növelése elősegíti a kéneltávolító reakciók lejátszódását. Ez a Le Chatelier elvvel magyarázható, azaz a nyomás növelése kedvez a mólszám csökkenéssel járó reakcióknak.



28. Ábra
A nyomásváltoztatás hatásai különböző alapanyagelegyek esetén a céltermékek kéntartalmára (340 °C, 2,0 h^{-1}, 400 Nm^3/m^3)

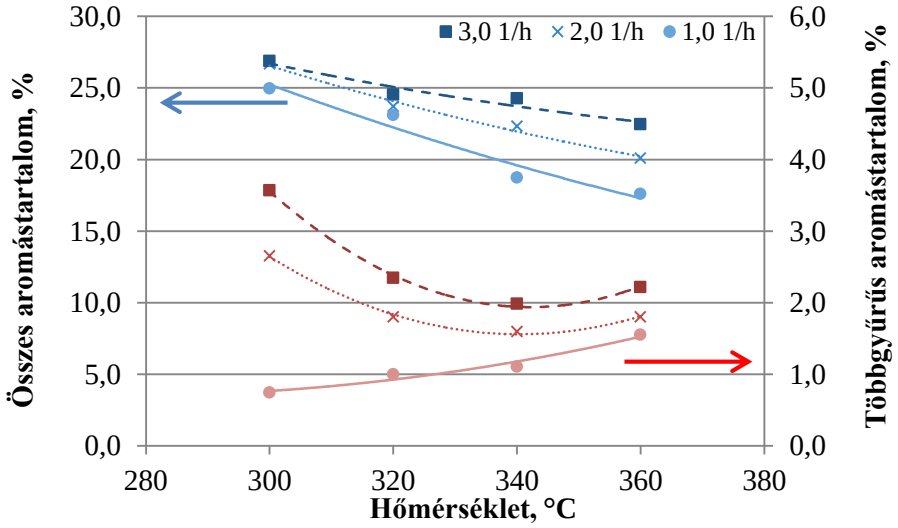
3.2.3. A céltermékek aromástartalmának változása

Az alapanyag PPGO-tartalmának hatása a céltermékek összes- és többgyűrűs aromás szénhidrogén tartalmára (29. és 30. ábra) a 3.1.3. alfejezetben (56. o) ismertetekkel azonos volt; részarányának növelésével csökkent az alapanyagok aromástartalma és nőtt az aromástelítési hatásfok (19. táblázat). A hőmérséklet növelésével az összes aromástartalom csökkent. A többgyűrűs aromástartalom értéke 340 °C-ig egyértelműen csökkent, majd efelett nagyon kismértékben növekedett, illetőleg tendenciájában közel állandóvá vált. Ez a többgyűrűs aromások hidrogénezésének exoterm hőszínezetével magyarázható (termodinamikai gátlás) [29]. A nehézgázolajat tartalmazó alapanyagelegyekből kapott céltermékekben a nagyobb többgyűrűs aromástartalmat a nagyobb heteroatom-tartalom okozhatta, ami miatt csökkent a katalizátoron hozzáférhető aktív helyek száma. A többgyűrűs aromás szénhidrogén tartalom a dízelgázolaj szabványban meghatározott határérték (legfeljebb 8,0%) alatt volt minden céltermék esetén. A folyadékterhelés csökkentésével ebben az esetben is csökkent a céltermékek összes- és többgyűrűs aromástartalma is, azaz nőtt az aromástelítési hatásfok (27. és 28. melléklet) [88, 89].



29. Ábra

Céltermékek összes- és többgyűrűs aromástartalmának alakulása a hőmérséklet és az alapanyag összetétel függvényében (2,0 h^{-1}, 50 bar, 400 Nm^3/m^3)



30. Ábra

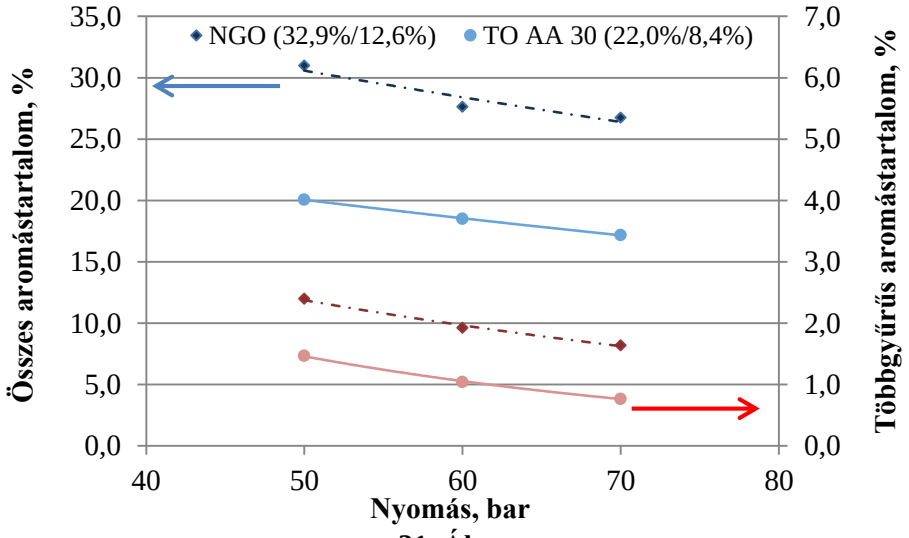
Céltermékek összes- és többgyűrűs aromástartalmának változása az alkalmazott műveleti paraméterek függvényében (TO AA 20: 26,4%/10,1%; 50 bar, 400 Nm^3/m^3)

19. Táblázat

Az aromástelítési hatásfok alakulása a műveleti paraméterek függvényében

Műveleti paraméterek	**Aromástelítési hatásfok, %**											
Hőmérséklet, °C	**300**			**320**			**340**			**360**		
LHSV, h^{-1}	***1,0***	***2,0***	***3,0***	***1,0***	***2,0***	***3,0***	***1,0***	***2,0***	***3,0***	***1,0***	***2,0***	***3,0***
NGO	5,5	3,3	0,0	5,8	3,7	0,0	8,5	5,8	4,1	22,8	14,0	10,7
TO AA 5	0,0	0,0	0,0	9,1	5,2	1,8	18,4	4,8	3,6	29,2	14,8	8,1
TO AA 10	6,5	3,8	2,1	8,4	3,5	4,4	27,3	8,8	4,3	31,3	17,2	11,3
TO AA 20	5,5	0,0	0,0	12,5	10,2	7,1	29,0	15,5	8,1	33,4	23,9	15,0
TO AA 30	0,0	0,0	0,0	8,3	0,0	0,0	24,9	8,7	0,0	33,7	17,1	7,4

A 31. ábrán a nyomásváltoztatás hatása látható az összes, illetve többgyűrűs aromástartalomra. Mivel az aromás vegyületek hidrogénezése mólszám- és térfogatcsökkenéssel járó reakció, ezért a nyomás növelése kedvez ezen reakciók lejátszódásának is. Így a nyomás növelésével csökkent a céltermékek összes- és többgyűrűs aromástartalma.

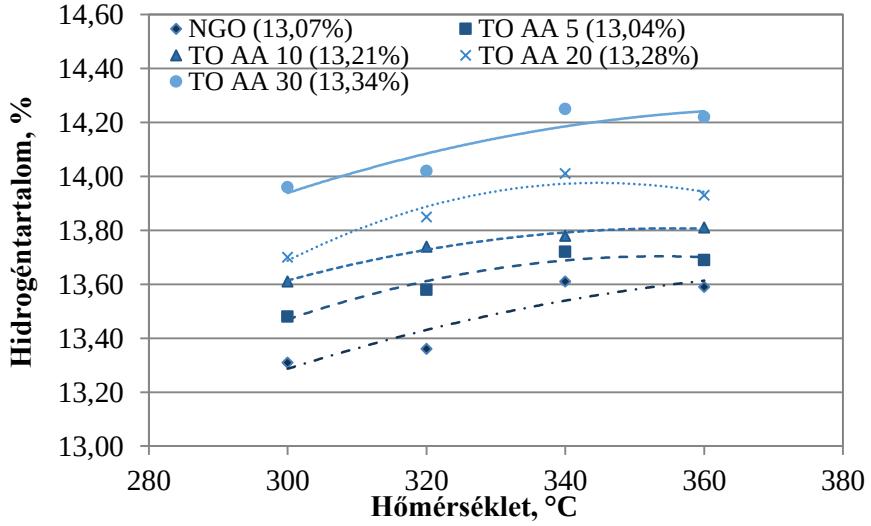


31. Ábra

A nyomásváltoztatás hatásai különböző alapanyagelegyek esetén a céltermékek összes- és többgyűrűs aromástartalmára (340 °C, 2,0 h^{-1}, 400 Nm^3/m^3)

3.2.4. A céltermékek hidrogéntartalmának változása

A céltermékek hidrogéntartalma a nehézgázolaj-tartalmú alapanyagok PPGO-tartalmának növelésével szintén nagyobb lett (32. ábra, 26. melléklet). Ennek oka főleg az olefinek paraffinokká való hidrogénezése volt. Ugyanakkor a hidrogéntartalom abszolút értéke kisebb volt, mint az előző kísérletsorozatban (KGO + PPGO) tapasztalt. Ezt a céltermékek nagyobb heteroatom- és aromástartalma okozta. A céltermékek hidrogéntartalma nőtt a hőmérséklet emelésével, értékét az 3.1.4. alfejezetben (57. o) ismertetett hatások befolyásolták.



32. Ábra
Céltermékek hidrogéntartalmának alakulása a hőmérséklet és az alapanyag összetétel függvényében (1,0 h^{-1}, 50 bar, 400 Nm^3/m^3)

3.2.5. A céltermékek alkalmazástechnikai tulajdonságainak változása

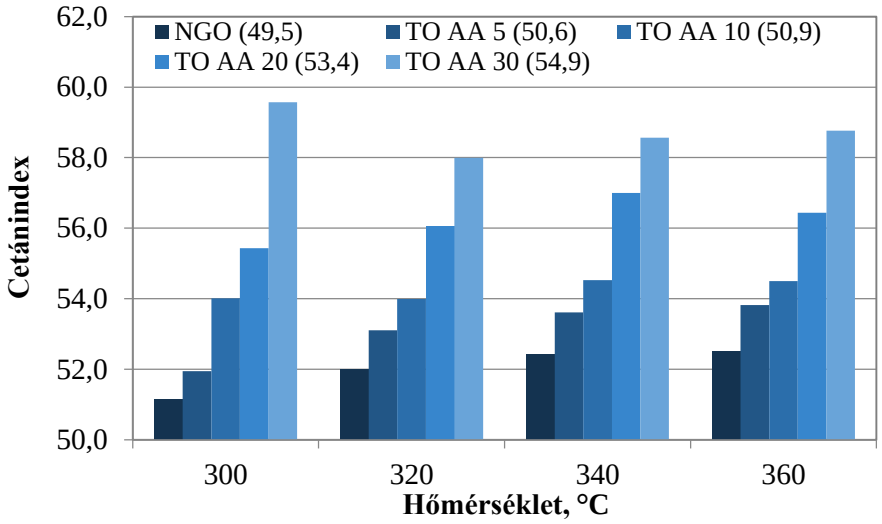
A műveleti paraméterek és az alapanyag összetétel hatással voltak a céltermékek alkalmazástechnikai tulajdonságaira is. A kőolajeredetű nehézgázolaj alapanyag esetén a 95 ftf% átdesztillálásának hőmérséklete ugyan nagyobb volt a szabványban megengedettnél, de a többgyűrűs aromások hidrogénezése (naftén aromásokká, egygyűrűs aromásokká) és a magas forráspontú kénvegyületekből a kénatom eltávolítása miatt kisebb forráspontú szénhidrogének keletkeztek. Így a céltermékek desztillációs jellemzői megfeleltek az MSZ EN 590:2017 dízelgázolaj szabványban előírtaknak (25. melléklet) [88, 89].

A hőmérséklet növelésével a céltermékek sűrűsége egyértelműen csökkent (27. melléklet). Ennek oka az egyre nagyobb mértékű olefin és aromás hidrogénezés. Ugyancsak a sűrűséget csökkenti a kén- és nitrogéneltávolítás. Összességében a molekulák megnövekedett hidrogéntartalma miatt a sűrűség csökkent. Az eleve nagyobb sűrűségű nehézgázolaj-tartalmú alapanyagokból előállított céltermékek sűrűsége nagyobb volt, mint a könnyűgázolaj-tartalmú alapanyagokkal végzett kísérletsorozatban kapott céltermékeké. A krakkfrakció bekeverési arányának növelésével ebben az esetben is csökkent az alapanyagelegyek és a belőlük kapott céltermékek sűrűsége is. A céltermékek sűrűsége minden esetben az érvényes dízelgázolaj termékszabványban előírt határértékek között volt (0,8200 – 0,8450 g/cm^3), kivéve a 30% PPGO-t tartalmazó alapanyagelegyek 360 °C-on

történő katalitikus hidrogénezésével nyert céltermékeké [88, 89]. (A sűrűség értéke a szabványban előírt minimum érték alatt volt.)

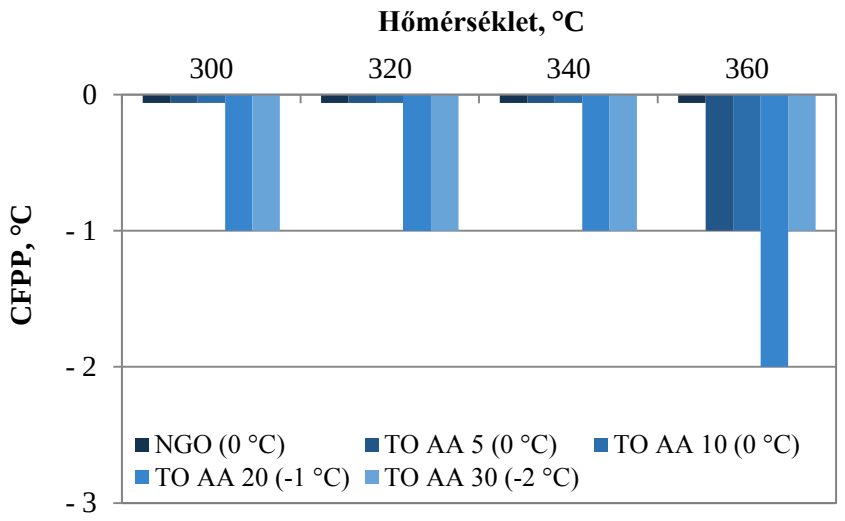
A céltermékek cetánindex értékeire a nehézgázolaj-tartalmú alapanyagok összetétele volt jelentős hatással, a műveleti hőmérséklet növelésének hatása kisebb volt (33. ábra). Az alapanyag nagyobb PPGO-tartalmával nőtt a céltermékek cetánindexe, a már ismertetett okok miatt. A nehézgázolajat tartalmazó alapanyagelegyekből előállított céltermékek cetánindex értékei nagyobbak voltak, mint a könnyűgázolajat tartalmazó alapanyagelegyek esetén, mert magasabb volt a középátlagos forráspontjuk [88, 89].

A céltermékek kinematikai viszkozitása 2,657 és 3,242 mm^2/s között változott (27. melléklet), azaz teljesítette a szabványban előírt értékeket (2,000 – 4,500 mm^2/s). A kinematikai viszkozitás értékét főként az alapanyagok kinematikai viszkozitása befolyásolta. Értéke az alapanyagelegyek PPGO-tartalmának növelésével nőtt, a műveleti hőmérséklet növekedésével kismértékben csökkent. Ez az olefintelítés, kén- és nitrogén-eltávolítás, valamint az aromások hidrogénezésének eredőjeként alakult ki [88, 89].



33. Ábra
Céltermékek cetánindexének változása a hőmérséklet és az alapanyag összetétel függvényében (3,0 h^{-1}, 50 bar, 400 Nm^3/m^3)

A céltermékek hidegszűrhetőségi határhőmérséklete -2 és 0 °C között változott (34. ábra), alakulásának okai megegyeznek a 3.1.5. alfejezetben (58. o) ismertetettel. Tehát a céltermékek alkalmasak nyári minőségű dízelgázolaj keverőkomponensnek a mérsékelt égövi körülmények között (27. melléklet) [88, 89].



34. Ábra
Céltermékek hidegszűrhetőségi határhőmérsékletének alakulása a hőmérséklet és az alapanyag összetétel függvényében (2,0 h^{-1}, 50 bar, 400 Nm^3/m^3)

A céltermékek kenőképességének vizsgálata során megállapítottam, hogy a szabványban előírt legfeljebb 460 µm előírást a 300 °C és 320 °C hőmérsékleten előállított minták teljesítették, a hőmérséklet növelésével nőtt a kopásnyom átmérője (26. melléklet). Ennek vélhető oka, hogy afeletti hőmérsékleten a minták kén-, nitrogén- és többgyűrűs aromástartalma már alacsony volt.

A megfelelő műveleti paraméterkombináció alkalmazása mellett (pl.: TO AA 20 jelű alapanyag, 340 °C, 50 bar, 1,0 h^{-1}, 400 Nm^3/m^3) a dízelgázolaj szabványnak megfelelő, nyári minőségű dízelgázolajat lehet előállítani (kéntartalom: 4 mg/kg, aromástartalom: 18,7%, többgyűrűs aromástartalom: 1,1%, CFPP: -1 °C) [88].

Az előbbi két fejezetben bemutatott eredmények alapján megállapítottam, hogy a hulladék polipropilén termikus krakkolásából származó, nagy olefintartalmú középfrakció dízelgázolaj keverőkomponenssé való átalakítására nagy kéntartalmú gázolajokkal történő együttes katalitikus hidrogénezés kedvező megoldás lehet. A PPGO finomítatlan gázolaj alapanyagokba való bekeverése jó hatással volt a céltermékek alkalmazástechnikai tulajdonságaira [89].

3.3. Nagy zsírsavtartalmú hulladék és könnyűgázolaj együttes hidrogénezése

A kísérletsorozatok célja nagy zsírsavtartalmú hulladék és finomítatlan, kőolajeredetű gázolajfrakció különböző arányú elegyeinek (10, 20 és 30% zsírsav) együttes heterogén katalitikus átalakítási lehetőségének tanulmányozása volt jó minőségű dízelgázolaj keverőkomponenssé. Ennek keretében célom volt a zsírsavtartalmú hulladék vegyületeiben lévő olefines kettőskötések lehető legteljesebb hidrogénezése és azokból az oxigénatomok, valamint a gázolajfrakcióból a kénatomok gyakorlatilag teljes eltávolítása, továbbá utóbbi aromástartalmának (különösen a többgyűrűsöknek) minél nagyobb mértékű telítése. A 2.2. fejezetben (41. o) ismertetett katalizátoron ($NiMo/Al_2O_3/P$) vizsgáltam az alapanyag összetétel és a műveleti paraméterkombinációk céltermékhozamot és minőséget befolyásoló hatását. Az alapanyagként felhasznált nagy zsírsavtartalmú hulladékból (10. táblázat) és könnyűgázolajból (12. táblázat) készített alapanyagelegyek főbb tulajdonságait a 20. táblázat tartalmazza. A zsírsavtartalmú alapanyagelegyek desztillációs jellemzőinek meghatározása során – a magas hőmérséklet miatt – az elegyekben lévő zsírsavak termikus degradációja ment végbe, ezért értékelhetetlen desztillációs görbéket kaptunk, nagyobb mennyiségű desztillációs maradék keletkezése mellett.

20. Táblázat
A felhasznált alapanyagelegyek főbb tulajdonságai

Főbb tulajdonság	KFT 10	KFT 20	KFT 30
Zsírsavelegy részaránya, %	10	20	30
Sűrűség, 15,6 °C, g/cm^3	0,8513	0,8591	0,8669
Kinematikai viszkozitás, 40 °C, mm^2/s	3,318	4,003	5,014
CFPP, °C	-13	-7	-2
Savszám, mg KOH/g	23,10	59,20	80,40
Összes aromástartalom, %	32,7	29,2	26,2
Többgyűrűs aromástartalom, %	7,5	6,7	5,6
Törésmutató	1,4704	1,4710	1,4715
Kéntartalom, mg/kg	5240	4521	3876
Nitrogéntartalom, mg/kg	18	18	18
Hidrogéntartalom, %	12,88	12,75	12,12
Jód-bróm szám, g I_2/100 g	51,0	55,0	60,0
Oxigéntartalom, %	1,0	1,9	2,9

Az alapanyagok MIR spektruma a 29. mellékletben található. A kísérletsorozatot – a Tanszék tapasztalatai alapján – 300 – 380 °C hőmérséklettartományban, 50 bar nyomáson, 1,0 – 3,0 h^{-1} folyadékterhelés és 600 Nm^3/m^3 H_2/alapanyag arány mellett folytattuk le. A

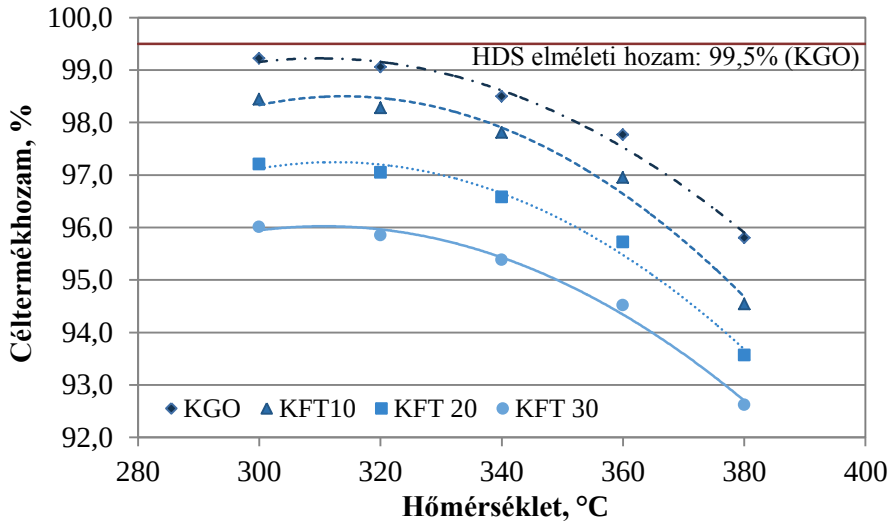
kísérletsorozat számos eredménye közül csak a legfontosabbakat mutatom be részletesen a következő alfejezetekben, a többi eredmény a 30 – 35. mellékletben található.

3.3.1. A céltermékek hozamának alakulása

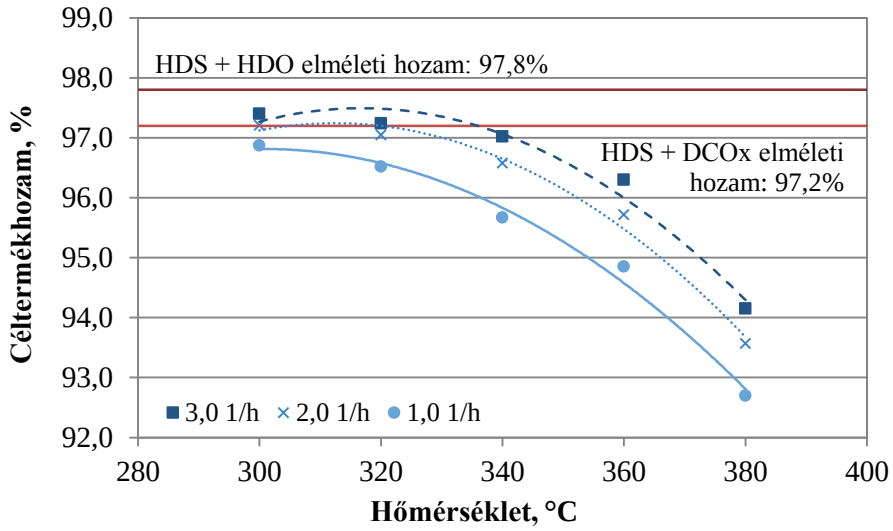
A céltermékek hozama a zsírsavtartalmú hulladékot és könnyűgázolajat tartalmazó alapanyagelegyek esetén kisebb volt a PPGO-frakciót és könnyűgázolajat tartalmazó alapanyagelegyekhez képest; 91% fölött volt minden esetben (az elméleti hozamokat a 9. melléklet tartalmazza). Ennek oka, a nagy zsírsavtartalmú hulladék oxigéntartalmának (9,6%) eltávolításakor melléktermékek (H_2O, CO, CO_2) keletkezése. A különböző alapanyagokból azonos körülmények között kapott céltermékek hozamainak összehasonlítása alapján megállapítottam, hogy az alapanyagelegyekben a hulladék zsírsavelegy részarányának növelésekor kisebb lett a kapott céltermékek hozama (35. ábra), minden folyadékterhelés esetén (30. melléklet). Ezt a nagyobb koncentrációban jelenlévő oxigéntartalmú vegyületekből történő oxigéneltávolítás hozamcsökkentő hatása okozta. Ezt némileg ellensúlyozta az ezen alapanyagok kisebb kéntartalmából eredő viszonylag kisebb hozamcsökkenés. A hozamcsökkenés ellen hatott továbbá az is, hogy a hidrokrakkoló reakciók is kisebb mértékben játszódtak le. Ennek oka, hogy a zsírsavak hidrogénezéskor elfoglalják a katalitikusan aktív helyeket, ezért azok csak kisebb részben hozzáférhetőek más vegyületek számára [188, 189].

Példaként a 20% zsírsavtartalmú hulladékot tartalmazó alapanyagból kapott céltermékek hozamának alakulása a műveleti paraméterek függvényében a 36. ábrán látható. A műveleti hőmérséklet növelésével, illetve a folyadékterhelés csökkentésével, különösen a kettő együttes hatására csökkent a céltermékek hozama. A hőmérséklet növelése kinetikailag kedvezett a heteroatom-eltávolítás sebességének (mértékének), a folyadékterhelés csökkentése pedig megnövelte a különböző vegyületek tartózkodási idejét a katalitikusan aktív helyeken, ezért nagyobb mértékben mentek végbe a heteroatom-eltávolító és adott esetben a hidrokrakkoló reakciók is [188, 189].

A keletkező 180 °C forráspont alatti cseppfolyós termékek hozama 1% alatt volt minden alkalmazott műveleti paraméterkombináció esetén. A gáztermékek (1,1 – 7,2%) kénhidrogénen és C_1-C_4 szénhidrogéneken kívül szén-monoxidot és széndioxidot tartalmaztak. Az oxigéneltávolító reakciók során víz (0,3 – 1,3%) is keletkezett.



35. Ábra
Céltermékhozamok változása a hőmérséklet és az alapanyag összetétel függvényében (2,0 h^{-1}, 50 bar, 600 Nm^3/m^3)

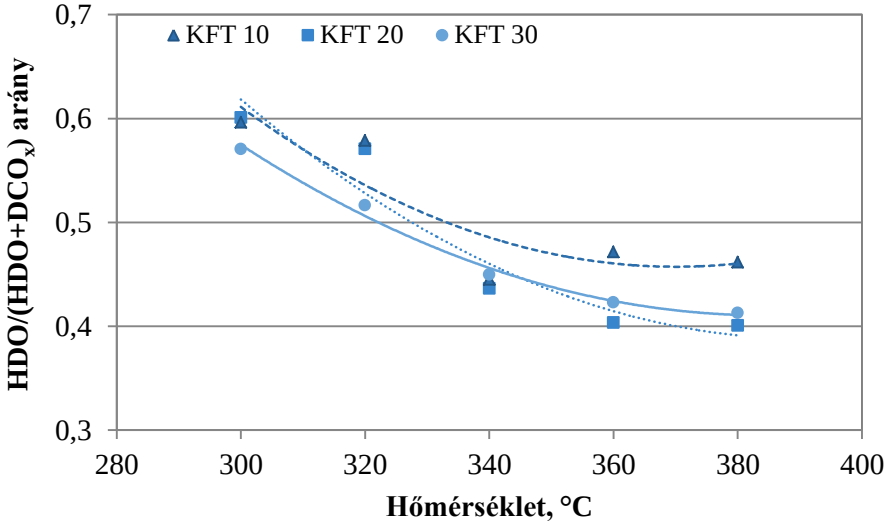


36. Ábra
Céltermékhozamok változása az alkalmazott műveleti paraméterek függvényében (KFT 20; 50 bar, 600 Nm^3/m^3)

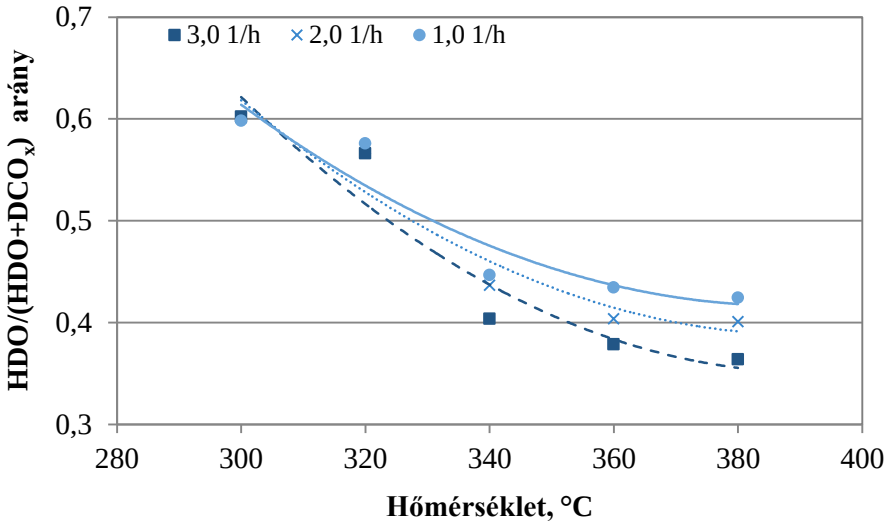
3.3.2. Az oxigéneltávolító reakció utak arányainak változása

A lejátszódó HDO reakciók arányát a 2.6. fejezetben (49. o) ismertetettek szerint becsültem. A számítás részletes menetét egy példán keresztül a 10. mellékletben mutatom be. A hőmérséklet növelésével csökkent a HDO és nőtt a DCO_x reakciók aránya, amit ezen reakciók hőszínezete okozott (37. ábra). A HDO reakció exoterm, míg a dekarboxilezés és dekarbonilezés endoterm reakciók [132]. Az alapanyagok zsírsavtartalmának növekedésével szintén csökkent a HDO és nőtt a DCO_x reakciók aránya. Minél nagyobb volt az alapanyag oxigéntartalma, annál nehezebben játszódtak le a nagyobb

hidrogénigényű HDO reakciók. Ennek oka, hogy arányaiban kevesebb volt az oxigéneltávolításra hozzáférhető katalitikusan aktív helyek száma a katalizátor felületén [132], továbbá csökkent a hidrogénfelesleg is az oxigéntartalomhoz viszonyítva. Példaként a 20% zsírsavtartalmú hulladékot tartalmazó alapanyagelegy esetén számított értékeket a műveleti változók függvényében a 38. ábrán mutatom be. A folyadékterhelés csökkentésével, azaz a tartózkodási idő növelésével kismértékben nőtt a lejátszódó HDO reakciók aránya, a DCO_x reakcióké pedig csökkent [188, 189].



37. Ábra
A HDO reakciók aránya különböző alapanyagok esetén a hőmérséklet függvényében ($2{,}0\ h^{-1}$, 50 bar, 600 Nm^3/m^3)

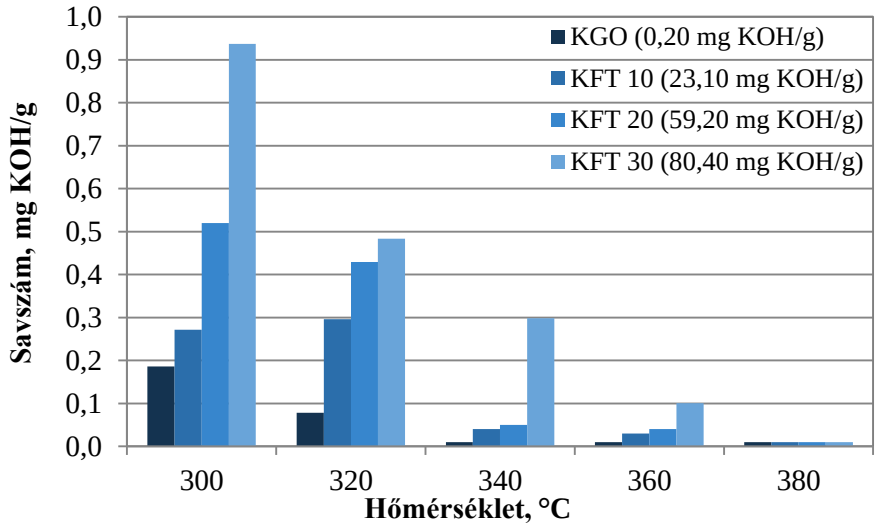


38. Ábra
A HDO reakciók aránya a műveleti változók függvényében (KFT 20; 50 bar, 600 Nm^3/m^3)

A GC elemzés alapján a zsírsavak konverziója minden esetben teljes mértékű volt, ezt a céltermékek MIR spektrumai is megerősítik (31. melléklet).

3.3.3. A céltermékek savszámának változása

A zsírsavtartalmú hulladék nagy savszáma (222,95 mg KOH/g) miatt az alapanyagok zsírsavtartalmának növekedésével azok savszáma is nőtt. Ennek megfelelően az azonos hőmérséklet és LHSV értékek esetén kapott céltermékek savszáma is nagyobb volt (39. ábra). A céltermékek savszáma már 300 °C-on is jelentős mértékben csökkent. A 30% zsírsavtartalmú hulladékot tartalmazó KFT 30 és KFT 20 alapanyagból előállított céltermékek esetén 300 °C-on még 0,5 mg KOH/g fölötti savszám értéket kaptunk. A GC elemzés alapján az olajsav- és a palmitinsav-tartalom a kimutathatósági határ alatt volt. 320 °C felett minden folyadékterhelés esetén < 0,5 mg KOH/g volt a céltermékek savszáma. A kisebb LHSV érték esetén kapott céltermékek savszáma alacsonyabb volt. Ennek oka a molekulák hosszabb tartózkodási ideje volt a katalitikusan aktív helyeken, aminek hatására nőtt a hidrogénezés mértéke [188, 189].

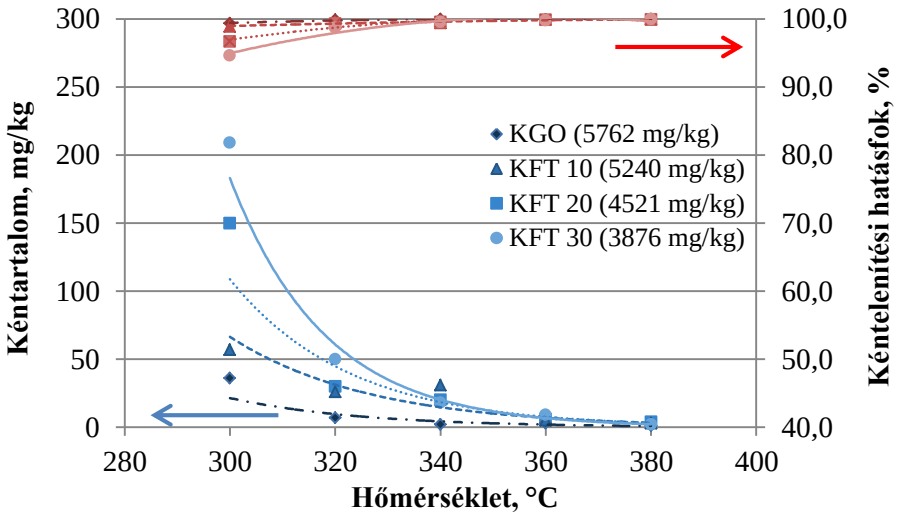


39. Ábra
A savszám alakulása különböző alapanyagok esetén a hőmérséklet függvényében ($2{,}0\ h^{-1}$, 50 bar, 600 Nm^3/m^3)

3.3.4. A céltermékek kéntartalmának alakulása

Az alapanyagok zsírsavtartalmának növelésével – azonos hőmérséklet és LHSV értékek esetén – a kapott céltermékek kéntartalma nagyobb volt (pl.: LHSV: 2,0 h^{-1}, 40. ábra). A kéneltávolítás hatásfokát befolyásolta az alapanyag zsírsavtartalma (34. és 35. melléklet). Ennek oka, hogy az oxigén- és kéneltávolító reakciók kompetitív reakciók. Alacsonyabb hőmérsékleten nagyobb a céltermékek kéntartalma közötti különbség, a hőmérséklet emelésével a reakciók sebessége nagyobb, ezért csökken az oxigéntartalmú vegyületek

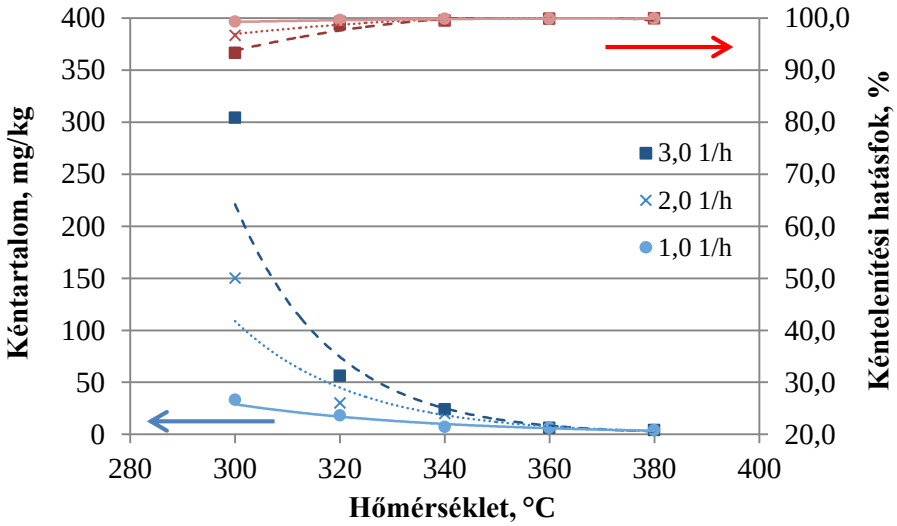
hatása. Tehát az alapanyagok oxigéntartalma hatással volt a kéneltávolító reakciókra (enyhébb műveleti feltételek mellett) [188, 189].



40. Ábra

Céltermékek kéntartalmának és a kéntelenítési hatásfoknak a változása a hőmérséklet és az alapanyag összetétel függvényében (2,0 h^{-1}, 50 bar, 600 Nm^3/m^3)

A folyadékterhelés hatása a kéntartalomra és a kéntelenítés hatásfokára (41. ábra) a megegyezik a 3.1.3. alfejezetben (56. o) ismertetettekkel [188, 189]. A 340 °C-on a kapott céltermékek kéntartalma a zsírsavtartalmú hulladékot nem tartalmazó gázolaj alapanyag esetén minden esetben a dízelgázolaj termékszabványban előírt határérték alatt volt (≤ 10 mg/kg); 1,0 h^{-1} folyadékterhelésen minden alapanyag esetén teljesült ez a kritérium. A 340 °C felett előállított céltermékek közül valamennyi teljesítette az előírást [188, 189].

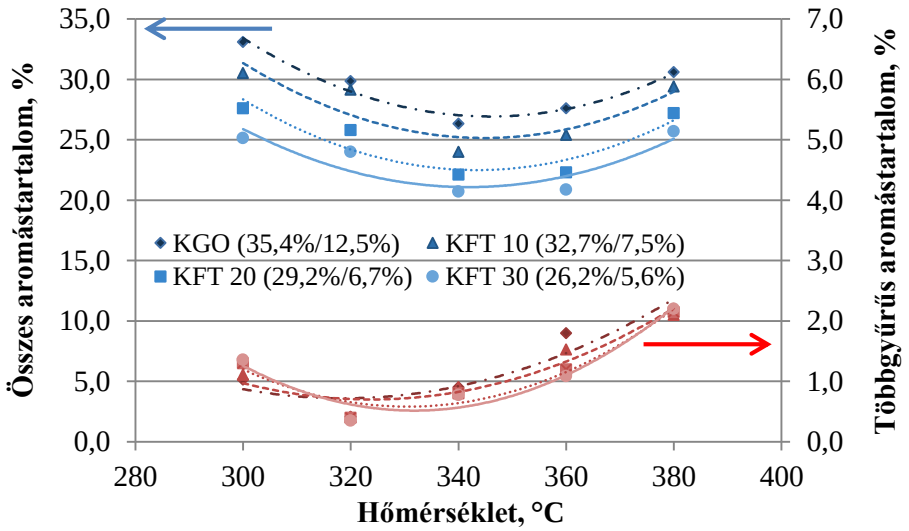


41. Ábra

Céltermékek kéntartalmának változása és a kéntelenítési hatásfok alakulása az alkalmazott műveleti paraméterek függvényében (KFT 20: 4521 mg/kg; 50 bar, 600 Nm^3/m^3)

3.3.5. A céltermékek aromástartalmának alakulása

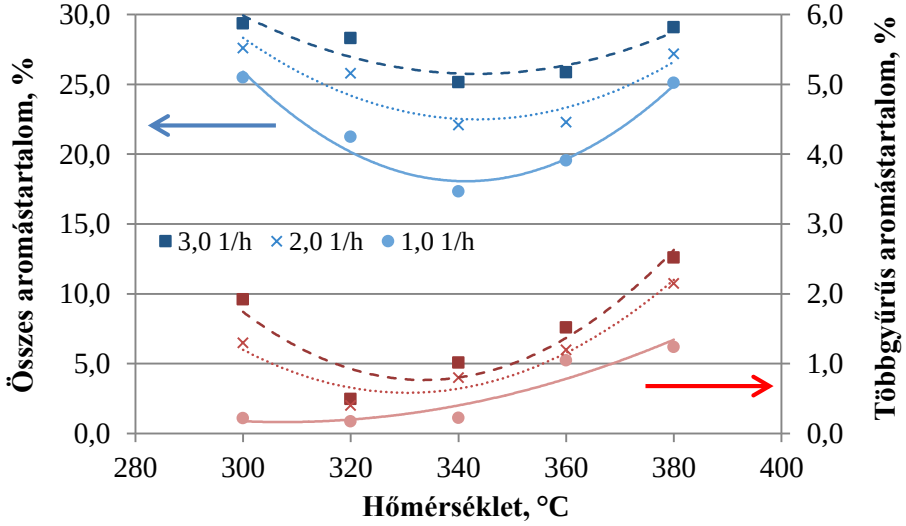
A céltermékek összes aromástartalma csökkent a hőmérséklet emelésével 340 °C-ig, majd efelett kismértékben nőtt minden alapanyag esetén (42. ábra, például a 2,0 h^{-1} folyadékterhelés esetén). A nagyobb hulladék zsírsavtartalmú alapanyagból nyert céltermékek aromástartalma kisebb volt ugyan, mint a kőolajeredetű gázolaj alapanyagból kapottaké, de nem arányosan. Tehát az alapanyagok zsírsavtartalma befolyásolta az aromástelítési reakciók lejátszódását (34. és 35. melléklet). Az aromástelítés mértéke ennek megfelelően változott (21. táblázat). A többgyűrűs aromástartalom jelentősen csökkent már 300 °C-on is. Mind az összes, mind a többgyűrűs aromástartalom minimum görbe szerint változott. Ennek okai 3.1.3. alfejezetben (56. o) ismertetettekkel azonosak. A céltermékek összes- és többgyűrűs aromástartalma (43. ábra) ebben az esetben is kisebb volt a folyadékterhelés csökkentésével [188, 189].



42. Ábra
Céltermékek összes- és többgyűrűs aromástartalmának alakulása a hőmérséklet és az alapanyag összetétel függvényében (2,0 h^{-1}, 50 bar, 600 Nm^3/m^3)

21. Táblázat
Az aromástelítési hatásfok alakulása a műveleti paraméterek függvényében

Műveleti paraméter	Aromástelítési hatásfok, %														
Hőmérséklet, °C	**300**			**320**			**340**			**360**			**380**		
LHSV, h^{-1}	***1,0***	***2,0***	***3,0***	***1,0***	***2,0***	***3,0***	***1,0***	***2,0***	***3,0***	***1,0***	***2,0***	***3,0***	***1,0***	***2,0***	***3,0***
KGO	29,5	9,1	3,0	33,4	18,0	9,4	46,4	27,7	18,5	37,2	24,2	16,9	25,4	15,2	7,6
KFT 10	24,5	6,7	0,0	22,6	10,9	4,6	42,9	26,6	17,2	33,0	22,3	15,1	19,5	12,7	3,1
KFT 20	12,7	5,5	0,0	27,2	11,6	3,1	40,7	24,3	13,9	33,0	23,6	11,4	14,0	6,8	1,2
KFT 30	5,8	0,0	0,0	20,2	0,8	0,0	35,4	14,4	3,8	28,1	13,8	4,8	13,4	3,2	0,3

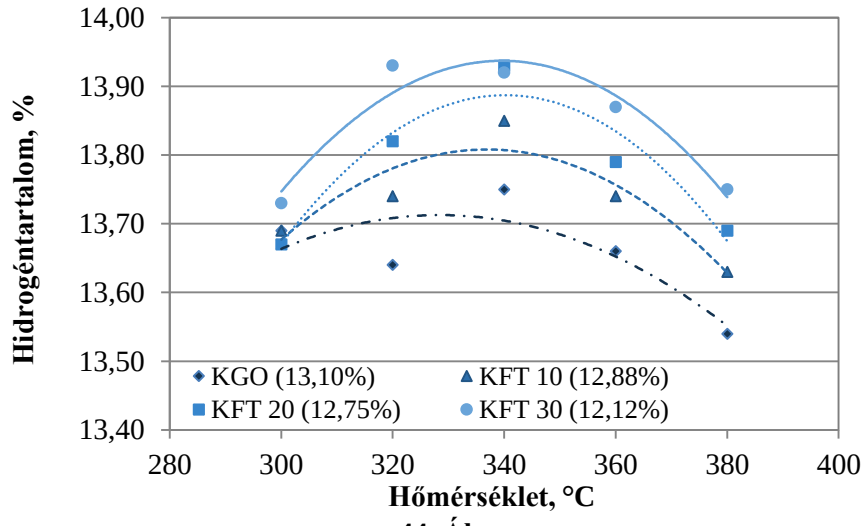


43. Ábra

Céltermékek összes- és többgyűrűs aromástartalmának változása az alkalmazott műveleti paraméterek függvényében (KFT 20:29,2%/6,7%; 50 bar, 600 Nm^3/m^3)

3.3.6. A céltermékek hidrogéntartalmának változása

Az alapanyagelegyek hidrogéntartalma egyre kisebb volt a zsírsavtartalmú hulladék arányának növelésével, a céltermékek hidrogéntartalma azonban nagyobb lett az alapanyag-elegyek alternatív komponens tartalmának növelésével (44. ábra, 33. melléklet). Ennek oka: a zsírsavakból nagyobb hidrogéntartalmú paraffinok keletkeztek. A céltermékek hidrogéntartalmának változását a kén- és oxigéntartalmú, valamint az aromás vegyületek hidrogénezésének együttes hatása okozta [188, 189].



44. Ábra

Céltermékek hidrogéntartalmának alakulása a hőmérséklet és az alapanyag összetétel függvényében (1,0 h^{-1}, 50 bar, 600 Nm^3/m^3)

3.3.7. A céltermékek alkalmazástechnikai tulajdonságainak változása

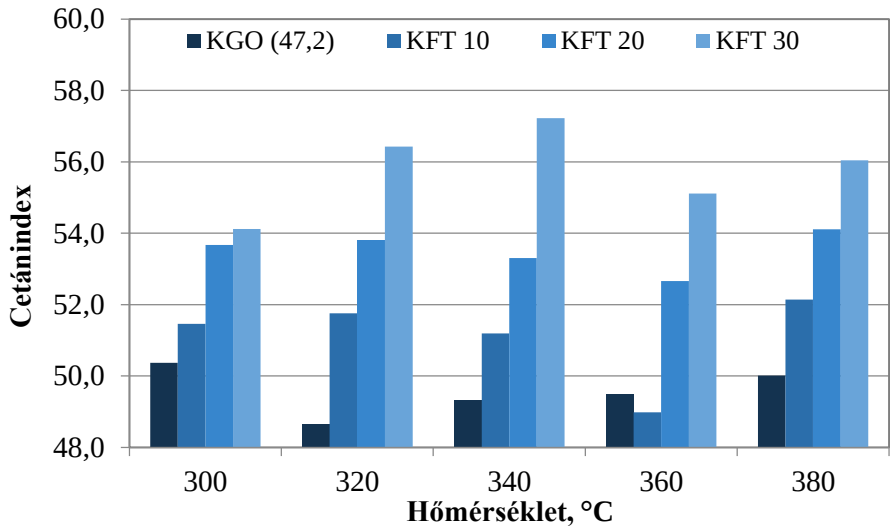
A céltermékek desztillációs jellemzői megfeleltek az MSZ EN 590:2017 dízelgázolaj szabványban előírtaknak (32. melléklet) [188, 189].

A különböző alapanyagokból előállított céltermékek sűrűsége az előzőekben bemutatott termékjellemzők változásainak eredőjeként alakult (34. melléklet). A céltermékek sűrűségére az alapanyagok összetétele nagy hatással volt. A céltermékek sűrűsége csökkent az alapanyagok zsírsavtartalmának növekedésével. A zsírsavak hidrogénezése során keletkező paraffinok sűrűsége kisebb, mint az adott zsírsav molekuláké, ezért minél nagyobb volt a zsírsavelegy részaránya az alapanyagban, annál inkább csökkent a hidrogénezett céltermékek sűrűsége. A céltermékek sűrűsége kismértékben csökkent a műveleti hőmérséklet emelésével. Ezt a katalizátor nagyobb aktivitása eredményezte magasabb hőmérsékleten (reakció kinetikai hatás), így a hidrogénezés mértéke is nőtt. A céltermékek sűrűsége minden esetben az érvényes dízelgázolaj termékszabványban előírt határértékek között volt (0,8200 – 0,8450 g/cm^3) [188, 189].

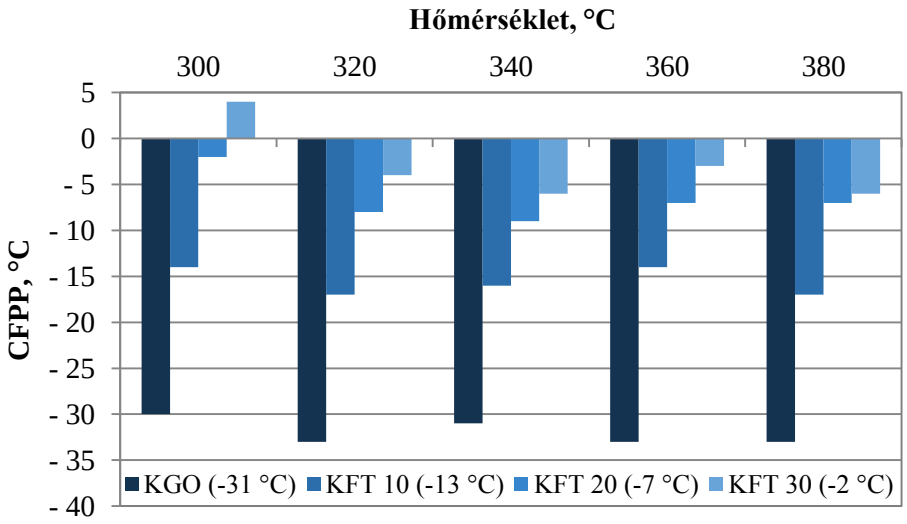
A cseppfolyós céltermékek kinematikai viszkozitása 2,127 és 3,201 mm^2/s között változott (34. melléklet), azaz teljesítette a szabványban előírt értékeket (2,000 – 4,500 mm^2/s). A kinematikai viszkozitás értékét főként az alapanyagok kinematikai viszkozitása befolyásolta. Értéke a műveleti hőmérséklet növekedésével kismértékben csökkent. Ez az oxigén- és kéneltávolítás, valamint az aromások hidrogénezésének eredőjeként alakult ki [188, 189].

Az alapanyagok összetétele nemcsak a céltermékek sűrűségére volt jelentős hatással, hanem a cetánindex értékére is; a műveleti hőmérséklet növelése kisebb hatású volt (45. ábra). Az alapanyagok nagyobb zsírsavtartalmával nőtt a céltermékek cetánindexe. Ezt a zsírsavak hidrogénezésekor keletkező nyíltláncú paraffin szénhidrogének részarányának növekedése okozta. Ez pedig csökkentette a sűrűséget és növelte az átlagos forráspontot [188, 189].

A céltermékek hidegszűrhetőségi határhőmérséklet értékei -33 és +6 °C között változtak (46. ábra). Az alapanyagok összetétele nagymértékben befolyásolta ezt a tulajdonságot is; a zsírsavtartalom növelésének hatására nagyobb lett a céltermékek CFPP értéke. Alacsonyabb hőmérsékleten nagyobb volt a HDO reakciók részaránya, ennek megfelelően magasabb volt a céltermékek CFPP értéke a nagyobb arányban keletkező n-C_{18} paraffinok magas fagyáspontja (+28 °C) miatt (34. melléklet) [188, 189].



45. Ábra
Céltermékek cetánindexének változása a hőmérséklet és az alapanyag összetétel függvényében (3,0 h^{-1}, 50 bar, 600 Nm^3/m^3)



46. Ábra
Céltermékek hidegszűrhetőségi határhőmérsékletének alakulása a hőmérséklet és az alapanyag összetétel függvényében (2,0 h^{-1}, 50 bar, 600 Nm^3/m^3)

A 300 °C és 320 °C hőmérsékleten előállított céltermékek kenőképessége a szabványban előírt legfeljebb 460 µm előírást teljesítette, a hőmérséklet növelésével nőtt a kopásnyom átmérője (33. melléklet). Ennek lehetséges okait a 3.1.5. alfejezetben (58. o) ismertettem.

A legjobb minőségű célterméket a KFT 10 jelű alapanyagból (360 °C, 50 bar, 1,0 h^{-1}, 600 Nm^3/m^3) kaptam. Ennek a kéntartalma 3 mg/kg, hidegszűrhetőségi határhőmérséklet értéke -28 °C, az aromás tartalma 21,9%, a többgyűrűs aromástartalma pedig 1,3% volt. A céltermék önmagában, téli minőségű dízelgázolajként alkalmazható [188, 189].

3.4. Nagy zsírsavtartalmú hulladék és nehézgázolaj együttes hidrogénezése

A nagy zsírsavtartalmú hulladék dízelgázolaj keverőkomponenssé való átalakítását finomítatlan nehézgázolaj frakcióval alkotott elegyeiben (22. táblázat, 36. melléklet) is tanulmányoztam a 2.2. fejezetben (41. o) jellemzett ($NiMo/Al_2O_3/P$) katalizátoron. A kísérletsorozatot a korábban már ismertetett indokok és műveleti feltételek mellett (hőmérséklet: 300 – 380 °C, nyomás: 50 bar, folyadékterhelés: 1,0 – 3,0 h^{-1} és H_2/alapanyag arány: 600 Nm^3/m^3) folytattuk le. A kísérletsorozat számos eredménye közül csak a legfontosabbakat mutatom be részletesen a következő fejezetekben, a további eredmények a 37 – 42. mellékletben találhatóak.

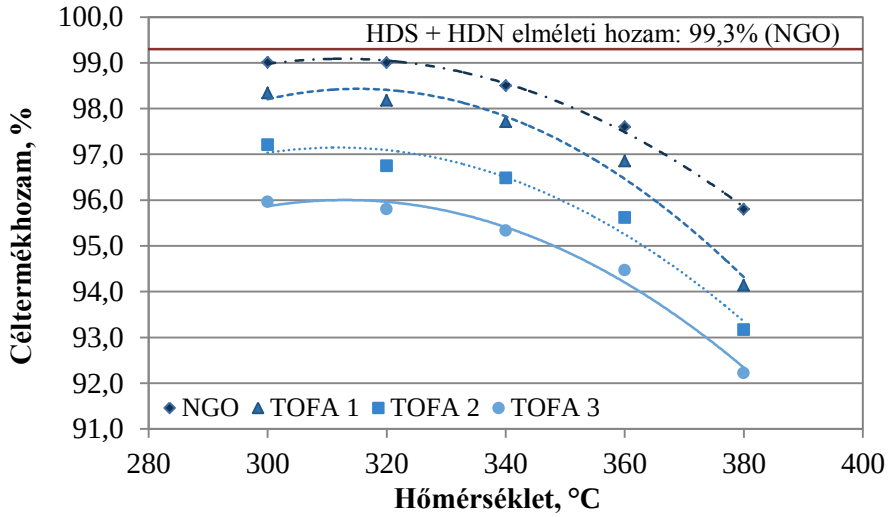
22. Táblázat
A felhasznált alapanyagelegyek főbb tulajdonságai

Főbb tulajdonság	TOFA 1	TOFA 2	TOFA 3
Zsírsavelegy részaránya, %	10	20	30
Sűrűség, 15,6 °C, g/cm^3	0,8524	0,8612	0,8665
Kinematikai viszkozitás, 40 °C, mm^2/s	3,350	4,327	5,058
CFPP, °C	-1	-1	0
Savszám, mg KOH/g	20,35	40,25	60,05
Összes aromástartalom, %	32,2	28,7	26,3
Többgyűrűs aromástartalom, %	11,4	10,1	9,0
Törésmutató	1,4734	1,4737	1,4738
Kéntartalom, mg/kg	6718	5767	5200
Nitrogéntartalom, mg/kg	222	199	181
Hidrogéntartalom, %	12,84	12,78	12,59
Jód-bróm szám, g I_2/100 g	54,0	59,0	63,0
Oxigéntartalom, %	1,0	1,9	2,9

3.4.1. A céltermékek hozamának alakulása

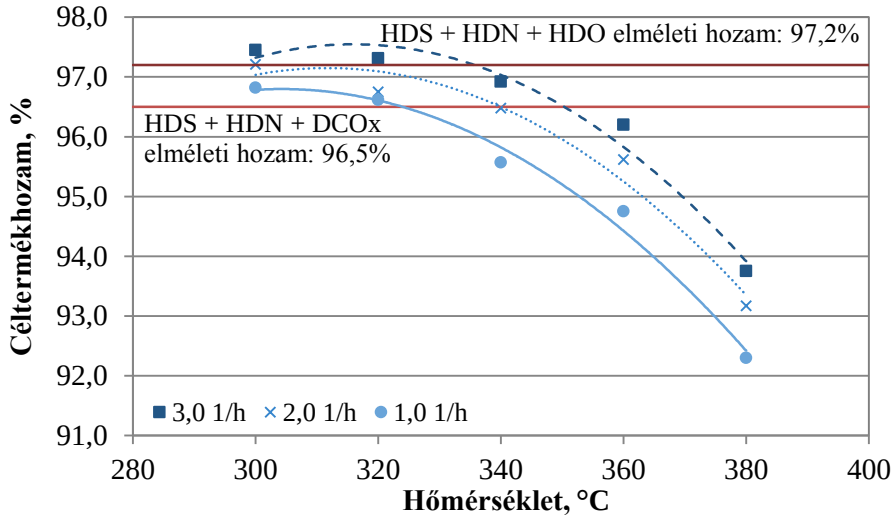
A nagy zsírsavtartalmú hulladék arányának növelésével kisebb lett a kapott céltermékek hozama, a nehézgázolajjal alkotott elegyek esetén is (47. és 48. ábra). Ennek okai a 3.3.1. alfejezetben (73. o) megadottakkal azonosak. A kisebb hozamokat – a könnyű-gázolajjal alkotott alapanyagelegyekénél tapasztaltakhoz viszonyítva – a nehézgázolaj nagyobb heteroatom-tartalmának eltávolítása okozta (elméleti hozamok: 9. melléklet). A hulladék polipropilén termikus krakkolásával előállított frakció és nehézgázolaj együttes hidrogénezése esetén tapasztaltakhoz képest is kisebb céltermékhozamokat kaptam, a zsírsavak oxigéneltávolító reakciói során keletkező melléktermékek miatt. A folyadékterhelés csökkentése szintén a hozamok csökkenését okozta (37. melléklet) [189].

A céltermékek mellett keletkező könnyű cseppfolyós (< 180 °C) termékek hozama minden esetben < 1% volt. A keletkező gáztermékek (1,2 – 7,4%) kénhidrogént, ammóniát, C_1-C_4 szénhidrogéneket, szén-monoxidot és szén-dioxidot tartalmaztak. Ezek mellett víz is keletkezett (0,3 – 1,5%).



47. Ábra

Céltermékhozamok változása a hőmérséklet és az alapanyag összetétel függvényében ($2{,}0\ h^{-1}$, 50 bar, 600 Nm^3/m^3)



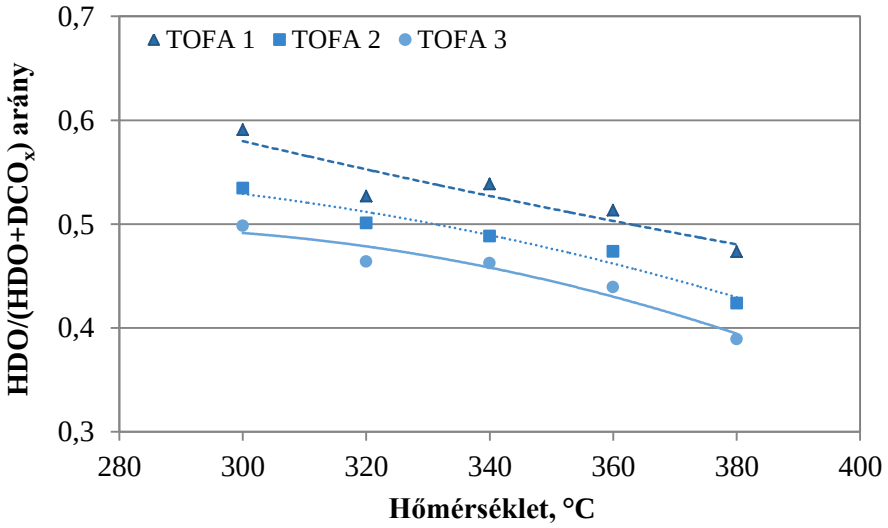
48. Ábra

Céltermékhozamok változása az alkalmazott műveleti paraméterek függvényében (TOFA 2; 50 bar, 600 Nm^3/m^3)

3.4.2. A lejátszódó oxigéneltávolító reakciók

A lejátszódó HDO reakciók arányát a 2.6. fejezetben (49. o) ismertetettek szerint becsültem. Az előzőekben tapasztaltakhoz hasonlóan az alapanyagok zsírsavtartalmának növelésével csökkent a HDO és nőtt a DCO_x reakciók aránya ezen alapanyagelegyek

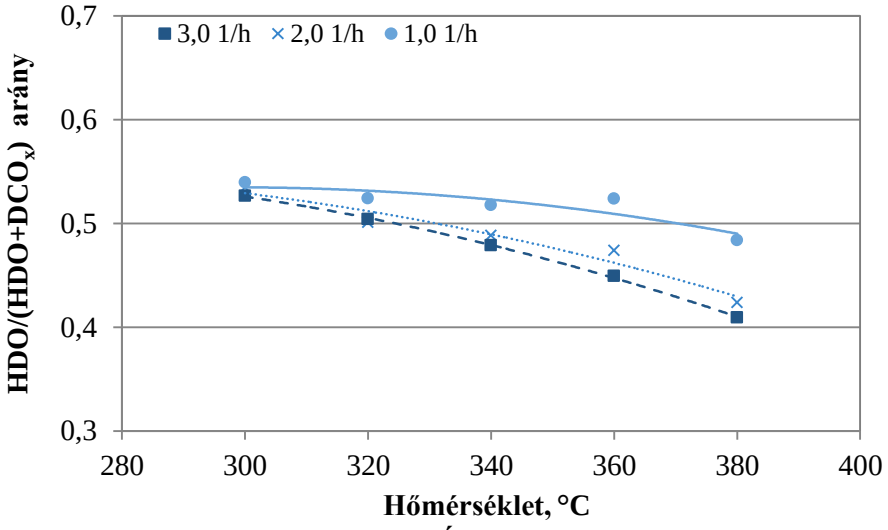
esetén is (49. ábra). A HDO reakciók részaránya a nehézgázolajat tartalmazó alapanyagelegyek esetén kisebb volt, mint a könnyűgázolajat tartalmazók esetén. Ennek oka, hogy a nagyobb heteroatom-tartalom miatt arányaiban kevesebb volt a hozzáférhető katalitikusan aktív helyek száma a katalizátor felületén, továbbá csökkent a hidrogénfelesleg is a rendszerben (H_2/CH arány 600 Nm^3/m^3) [189].



49. Ábra

A HDO reakciók aránya különböző alapanyagok esetén a hőmérséklet függvényében (2,0 h^{-1}, 50 bar, 600 Nm^3/m^3)

A folyadékterhelés csökkentésével, azaz a tartózkodási idő növelésével ezen alapanyagok hidrogénezésekor is kismértékben nőtt a HDO reakciók részaránya (pl. TOFA 2 alapanyag; 50. ábra) [189].



50. Ábra

A HDO reakciók aránya a műveleti változók függvényében (TOFA 2; 50 bar, 600 Nm^3/m^3)

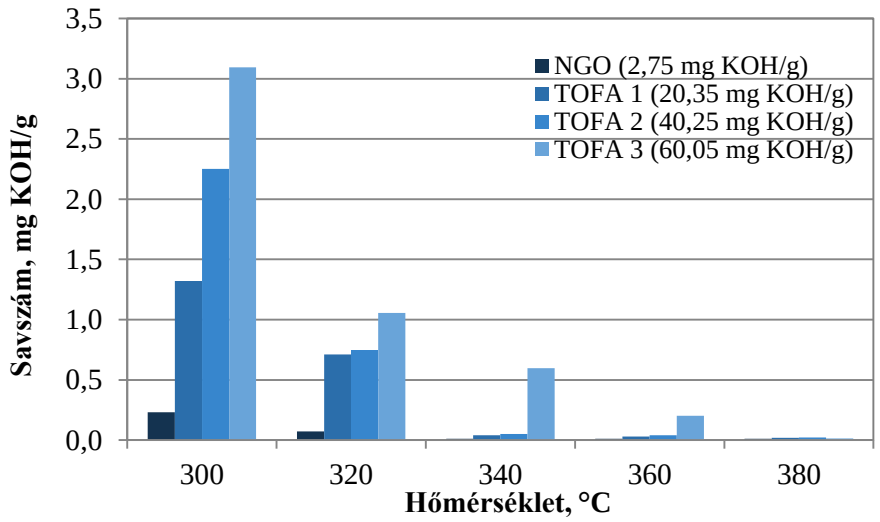
A céltermékek MIR spektrumai (38. melléklet) alapján a 10% zsírsavelegyet tartalmazó alapanyag (TOFA 1) esetén a zsírsavak konverziója teljes mértékű volt. A 20% zsírsavelegyet tartalmazó alapanyag (TOFA 2) esetén 300, 320 és 340 °C hőmérsékleten is láthatóak csúcsok az 1650 – 1800 cm^{-1} hullámszám-tartományban. Az 1710 cm^{-1} értéken kívül 1745 cm^{-1} és 1690 cm^{-1} hullámszámnál is láthatóak csúcsok. Ebben a hullámszám-tartományban a savak mellett a ketonok, az aldehidek és az észterek C=O kötéseink rezgései jelenhetnek meg [187]. Ezen vegyületek közül a szakirodalom szerint aldehidek keletkeznek első lépésben a karbonsavak hidrogénezése során vízkilépéssel [133]. Az aldehidek esetén megjelenhetnek kettős csúcsok is. Ilyen esetben a két csúcs nehezen szétválasztható és hasonló intenzitású. Esetünkben ilyen kettős csúcs jelentkezett 1711 és 1689 cm^{-1} értéknél. Ez aldehid köztitermék jelenlétére utal a céltermékekben. A 30% zsírsavelegyet tartalmazó alapanyag (TOFA 3) esetén 300, 320 és 340 °C hőmérsékleten szintén láthatóak csúcsok az 1650 – 1800 cm^{-1} hullámszám-tartományban [189].

A nagy zsírsavtartalmú hulladék könnyű- és nehézgázolajjal alkotott elegyeinek hidrogénezése során előállított céltermékek infravörös spektrumának (31. és 38. melléklet) összehasonlítása alapján megállapítottam, hogy a gázolaj minősége is hatással volt az oxigéneltávolító reakciókra. A könnyűgázolaj kisebb kén- és nitrogéntartalma miatt a könnyűgázolajat tartalmazó alapanyagelegyek esetén kisebb volt a katalizátor aktív helyeiért való versengés az egyes heteroatom-tartalmú vegyületek között, illetve a kisebb eredő hidrogénigényű reakciók miatt nagyobb volt a hidrogénfelesleg a rendszerben. Ez okozhatta az oxigéntartalmú vegyületek nagyobb konverzióját [189].

3.4.3. A céltermékek savszámának változása

A különböző mennyiségű zsírsavtartalmú hulladékot tartalmazó, és így eltérő savszámú alapanyagokból kapott céltermékek savszáma már 300 °C-on is jelentős mértékben csökkent (például 2,0 h^{-1}, 51. ábra). 360 °C-on és felette minden céltermék savszáma < 0,05 mg KOH/g volt. Kisebb folyadékterhelésen előállított céltermékek savszáma alacsonyabb volt a 3.3.3. alfejezetekben (76. o) ismertetett okok miatt [189].

Megállapítottam, hogy a savszám értékek alakulása is alátámasztja a nehézgázolaj nagyobb negatív hatását az oxigéneltávolító reakciókra a könnyűgázolajéhoz képest; azonos műveleti paraméterek és azonos zsírsavtartalmú alapanyagok esetén nagyobb volt az előállított céltermékek savszáma, mint a könnyűgázolajat tartalmazó alapanyagok esetén nyerteké [189].



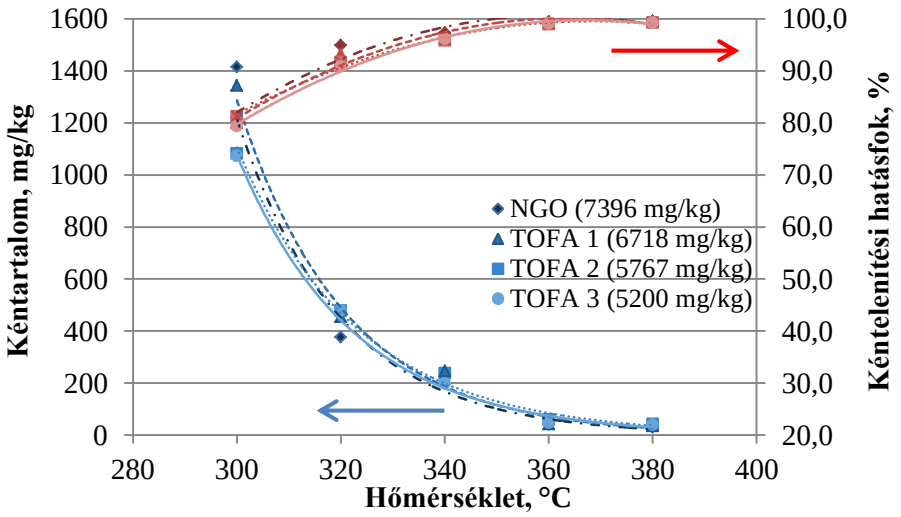
51. Ábra
A savszám alakulása különböző alapanyagok esetén a hőmérséklet függvényében ($2{,}0\ h^{-1}$, 50 bar, 600 Nm^3/m^3)

3.4.4. A céltermékek kén- és nitrogéntartalmának alakulása

A zsírsavtartalmú hulladék kis kéntartalma (13 mg/kg) miatt az alapanyagok zsírsavelegy tartalmának növelésével azok kéntartalma kisebb volt. Az ezekből azonos hőmérséklet és LHSV értékek esetén kapott céltermékek kéntartalma azonban nem volt arányosan kisebb (52. ábra). Az alapanyagok zsírsavtartalmának növekedésével ebben az esetben is csökkent a kéneltávolítás hatásfoka. Az oxigéntartalmú vegyületek hatása azonban sokkal kisebb volt a nehézgázolajat tartalmazó alapanyagelegyek esetén, mint a könnyűgázolajat tartalmazóak esetén (41. és 42. melléklet) [189].

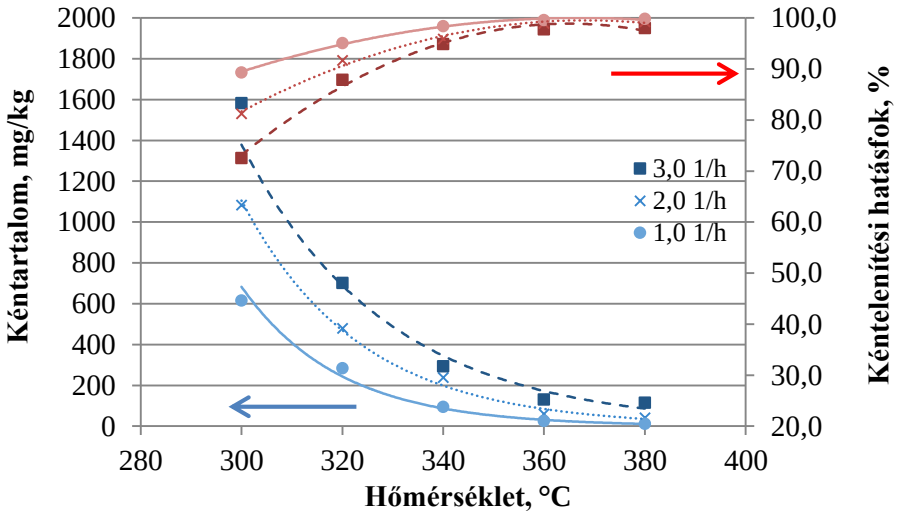
A nehézgázolaj önmagában történő hidrogénezése esetén már eleve kisebb volt a kéneltávolítás hatásfoka. A könnyű és nehézgázolajok esetén a kéneltávolítási hatásfok között több, mint 10% volt a különbség (pl. 300 °C, $3{,}0\ h^{-1}$; 98,8 és 75,5%). Ezt az eltérő szerkezetű kénvegyületeken kívül valószínűleg a nehézgázolaj nitrogéntartalma (NGO: 246 mg/kg, KGO: 19 mg/kg) okozta. Ez egyrészt növeli a kompetitív hidrogénező reakciók számát, másrészt a nitrogénatomok egy része bázikus jellegű vegyületekben van jelen, így mérgezi a katalizátor savas helyeit. Emiatt csökken a katalizátor aktivitása [21, 189].

A krakkfrakciót tartalmazó nehézgázolaj-tartalmú alapanyagelegyekhez képest is nagyobb kéntartalmú céltermékek keletkeztek (azonos alternatív komponens bekeverési arány mellett). Tehát a zsírsavak bekeverése nagyobb hatással volt a céltermékek kéntartalmára, mint az olefineké. A kéneltávolítási hatásfok – a várakozásoknak megfelelően – ebben az esetben is nőtt az LHSV csökkenésével (pl. TOFA 2 alapanyag; 53. ábra) [189].



52. Ábra

Céltermékek kéntartalmának és a kéneltávolítás hatásfokának alakulása a hőmérséklet és az alapanyag összetétel függvényében (2,0 h^{-1}, 50 bar, 600 Nm^3/m^3)



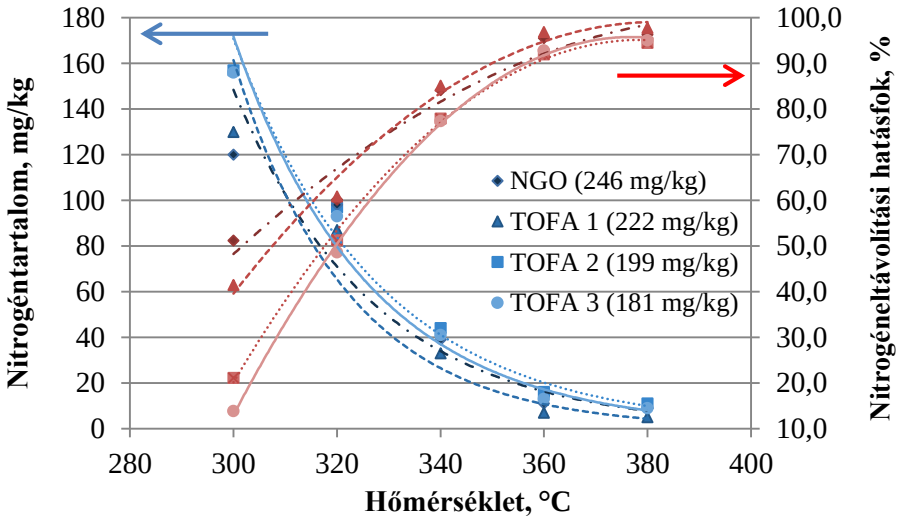
53. Ábra

Céltermékek kéntartalmának és a kéneltávolítás hatásfokának változása a műveleti paraméterek függvényében (TOFA 2: 5767 mg/kg; 50 bar, 600 Nm^3/m^3)

A 360 °C-on, 1,0 h^{-1} folyadékterhelés esetén kapott céltermékek kéntartalma csak a zsírsavtartalmú hulladékot nem tartalmazó gázolaj alapanyag esetén érte el a dízelgázolaj termékszabványban meghatározott határértéket (≤ 10 mg/kg), 380 °C esetén azonban már 5 és 12 mg/kg között volt minden előállított céltermék kéntartalma 1,0 h^{-1} esetén [189].

A zsírsavak jelenléte nemcsak a kéneltávolító reakciók hatékonyságát csökkentette, hanem a nitrogéneltávolító reakciókét is. A finomítatlan nehézgázolaj (NGO) alapanyag nitrogéntartalma volt a legnagyobb (246 mg/kg), de ebből az alapanyagból előállított céltermékek esetén volt a legnagyobb nitrogéneltávolító reakciók hatásfoka (54. ábra). A zsírsavtartalom jelentős hatással volt a nitrogéneltávolító reakciók mértékére. Ennek oka

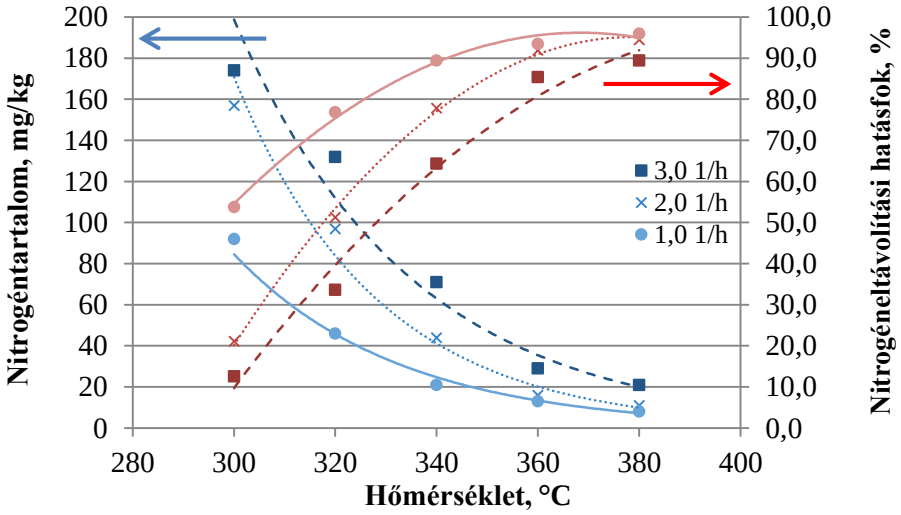
valószínűleg az volt, hogy a zsírsavak hidrogénezése azonos aktív helyeken és gyorsabban megy végbe, mint az aromásgyűrűt is tartalmazó nitrogénvegyület valamelyik aromásgyűrűjének hidrogénezése (nitrogéneltávolítás gyűrűhidrogénezésen át) [20, 189].



54. Ábra

Céltermékek nitrogéntartalmának és a nitrogéneltávolítási hatásfoknak az alakulása a hőmérséklet és az alapanyag összetétel függvényében (2,0 h^{-1}, 50 bar, 600 Nm^3/m^3)

A nitrogéneltávolító reakciók hatásfoka nőtt az LHSV csökkentésével, de különösen a hőmérséklet növelésével, a 3.2.2. alfejezetben (64. o) említett okok miatt (55. ábra) [189].



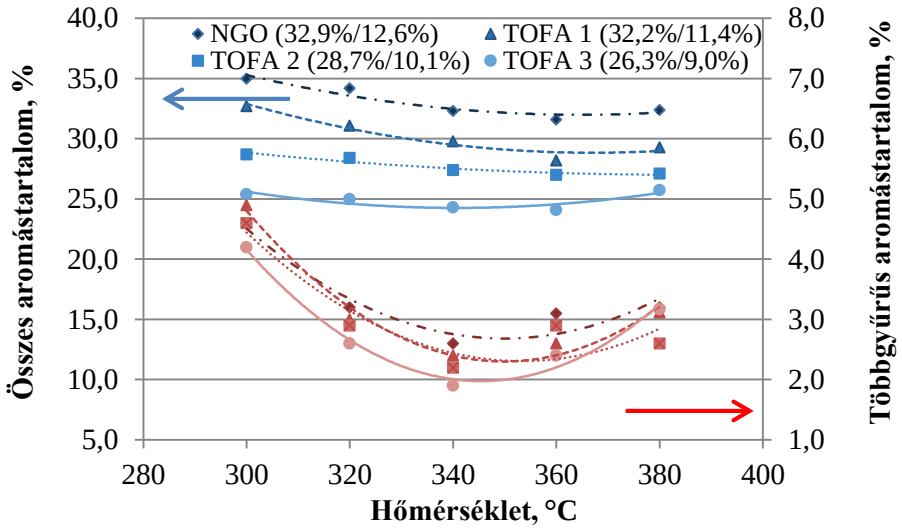
55. Ábra

Céltermékek nitrogéntartalmának változása és a nitrogéneltávolítási hatásfok alakulása az alkalmazott műveleti paraméterek függvényében (TOFA 2: 199 mg/kg; 50 bar, 600 Nm^3/m^3)

A zsírsavak hatása a nitrogéneltávolító reakciókra is nagyobb volt (nagyobb mértékben csökkentette a nitrogéneltávolítási hatásfokot), mint a hulladék polipropilén krakkfrakcióé [189].

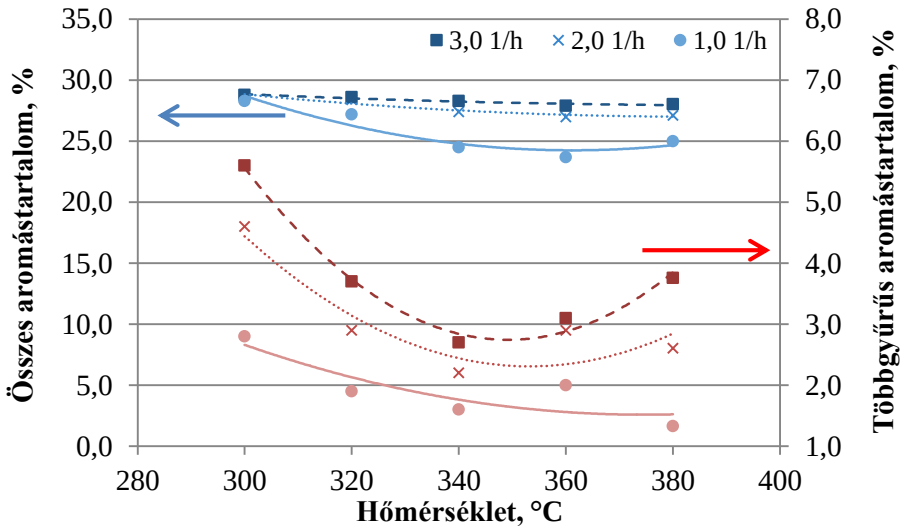
3.4.5. A céltermékek aromástartalmának alakulása

A nagyobb zsírsavtartalmú, tehát kisebb aromástartalmú alapanyagokból előállított céltermékek aromástartalma is kisebb volt, mint a kőolajeredetű gázolaj alapanyagból kapottaké (56. ábra). A céltermékek összes aromástartalma csökkent a hőmérséklet emelésével 360 °C-ig minden alapanyag esetén, efelett enyhén nőtt. Ez az aromástelítés mértékének növekedését is okozta (kinetikai hatás) 360 °C-ig, efelett termodinamikai gátlás lépett fel a reakciók exoterm hőszínezete miatt [29]. A többgyűrűs aromástartalom értéke a hőmérséklet függvényében a 3.1.3. alfejezetben (56. o) ismertetett módon és a megadott okok miatt változott (41. és 42. melléklet). Valamennyi céltermék többgyűrűs aromástartalma kielégítette a dízelgázolaj szabvány előírását (legfeljebb 8,0%). A céltermékek összes- és többgyűrűs aromástartalmára az LHSV a 3.1.3. alfejezetben (56. o) megadottaknak megfelelő hatással volt (pl. TOFA 2 alapanyag: 57. ábra) [189].



56. Ábra
Céltermékek összes- és többgyűrűs aromástartalmának alakulása a hőmérséklet és az alapanyag összetétel függvényében (2,0 h^{-1}, 50 bar, 600 Nm^3/m^3)

Az alapanyagok zsírsavtartalma befolyásolta az aromástelítési reakciók lejátszódását. Ahogyan az a 23. táblázatban látható, az aromástelítési hatásfok változása nem egyértelműen függ a zsírsavtartalmú hulladék bekeverésétől. Ennek oka a rendszer összetettsége. A zsírsavtartalmú hulladék bekeverése kettős hatással van az alapanyag-elegyekre. Egyrészt csökkenti azok kiindulási összes- és többgyűrűs aromás- valamint kén- és nitrogéntartalmát, amellyel csökken a kompetitív reakciók száma, másrészt az oxigéntartalmú vegyületek bekerülésével nő ezen reakciók száma. A két hatás együttesen alakította az aromástelítési hatásfok alakulását [189].



57. Ábra
Céltermékek összes- és többgyűrűs aromástartalmának változása az alkalmazott műveleti paraméterek függvényében (TOFA 2: 28,7%/10,1%; 50 bar, 600 Nm^3/m^3)

23. Táblázat
Az aromástelítési hatásfok alakulása a műveleti paraméterek függvényében

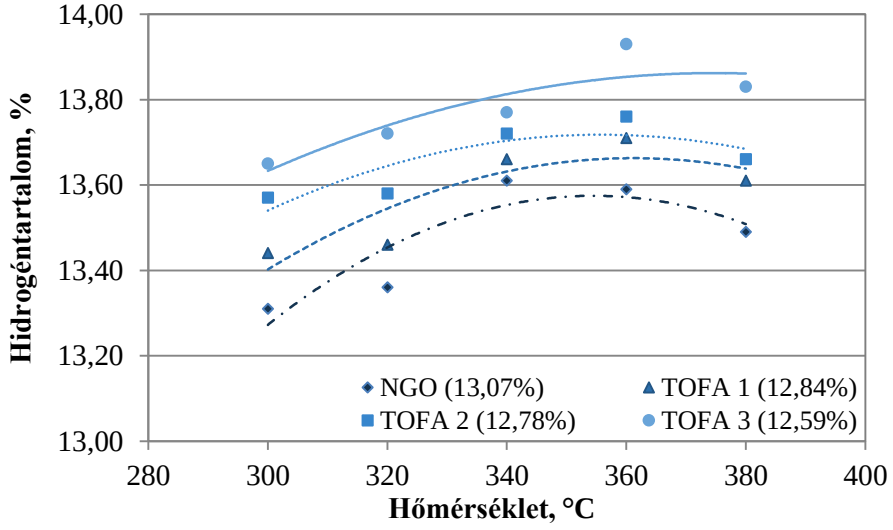
Műveleti paraméter	Aromástelítési hatásfok, %														
Hőmérséklet, °C	300			320			340			360			380		
LHSV, h^{-1}	*1,0*	*2,0*	*3,0*	*1,0*	*2,0*	*3,0*	*1,0*	*2,0*	*3,0*	*1,0*	*2,0*	*3,0*	*1,0*	*2,0*	*3,0*
NGO	2,0	0,6	0,0	8,0	2,0	1,4	16,6	7,4	4,0	21,2	9,5	4,9	13,2	7,2	4,3
TOFA 1	0,6	0,0	0,0	9,9	3,4	3,1	20,5	7,5	3,7	24,8	12,4	7,1	18,4	9,1	5,6
TOFA 2	1,4	0,0	0,0	5,2	1,0	0,3	14,6	4,5	1,4	17,4	5,9	2,8	12,9	5,6	2,3
TOFA 3	3,4	1,5	0,4	9,9	4,9	3,0	11,4	7,6	4,2	19,8	8,4	5,7	10,4	4,2	2,2

A nehézgázolajat tartalmazó alapanyagelegyekből nyert céltermékek összes aromástartalma nagyobb volt, mint a könnyűgázolajat tartalmazó alapanyagokból kapottaké, azonos műveleti paraméterkombináció esetén. Ennek oka a nehézgázolaj nagyobb kén- és nitrogéntartalma volt. Ezek, valamint a jelentős koncentrációjú nehezen kénteleníthető kénvegyületek az aromástelítési reakciókat gátolták [189].

3.4.6. A céltermékek hidrogéntartalmának változása

A céltermékek hidrogéntartalma ebben az esetben is nagyobb volt az alapanyagelegyek zsírsavtartalmú hulladék arányának növelésével (58. ábra, 40. melléklet) azonos műveleti feltételek mellett. A céltermékek hidrogéntartalmának alakulásának okait a 3.1.4. alfejezetben (57. o) ismertettem [189].

A céltermékek hidrogéntartalma kisebb volt a könnyűgázolajat és zsírsav hulladékot tartalmazó alapanyagelegyekből előállított és a nehézgázolajat és krakkfrakciót tartalmazó alapanyagelegyekből kapott céltermékekéhez képest is [189].



58. Ábra

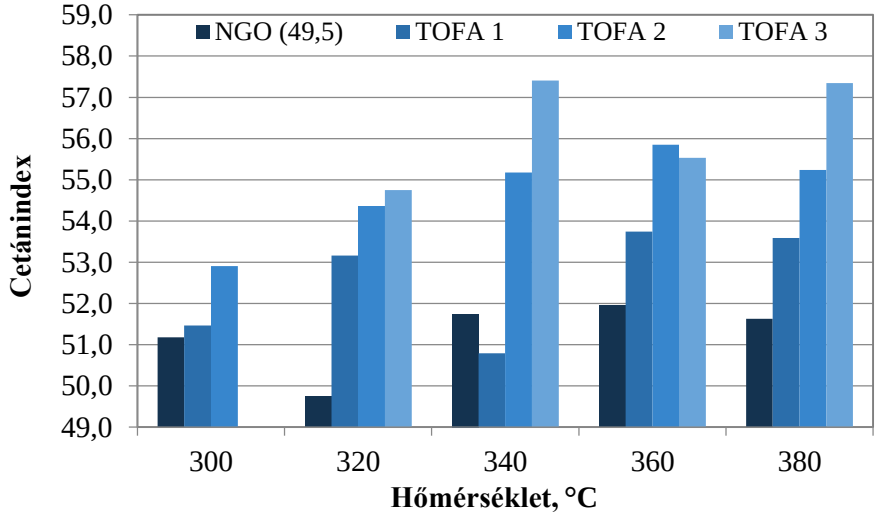
Céltermékek hidrogéntartalmának alakulása a hőmérséklet és az alapanyag összetétel függvényében (1,0 h^{-1}, 50 bar, 600 Nm^3/m^3)

3.4.7. A céltermékek alkalmazástechnikai tulajdonságainak változása

A céltermékek desztillációs jellemzőit olyan esetben tudtam megállapítani, ahol teljes mértékű volt a zsírsav hulladék átalakulása. Ezen céltermékek tulajdonságai megfeleltek az MSZ EN 590:2017 dízelgázolaj szabványban előírtaknak (39. melléklet) [189].

A céltermékek sűrűségére ebben az esetben is az alapanyagok összetétele volt nagy hatással (41. melléklet). A zsírsavtartalmú hulladék hatásai a 3.3.7. alfejezetben (80. o) leírtakkal azonosak. A kén- és nitrogénatomok eltávolításának és az aromások telítésének is sűrűség csökkentő hatása van. Emellett a céltermékek sűrűsége kismértékben csökkent a hőmérséklet emelésével. A céltermékek sűrűsége minden esetben az érvényes dízelgázolaj termékszabványban előírt határértékek között volt (0,8200 - 0,8450 g/cm^3). A nehézgázolajat tartalmazó alapanyagok sűrűsége eleve nagyobb volt, és az ezekből előállított céltermékek sűrűsége is nagyobb volt, mint a könnyűgázolajat tartalmazó alapanyagból előállított céltermékeké [189].

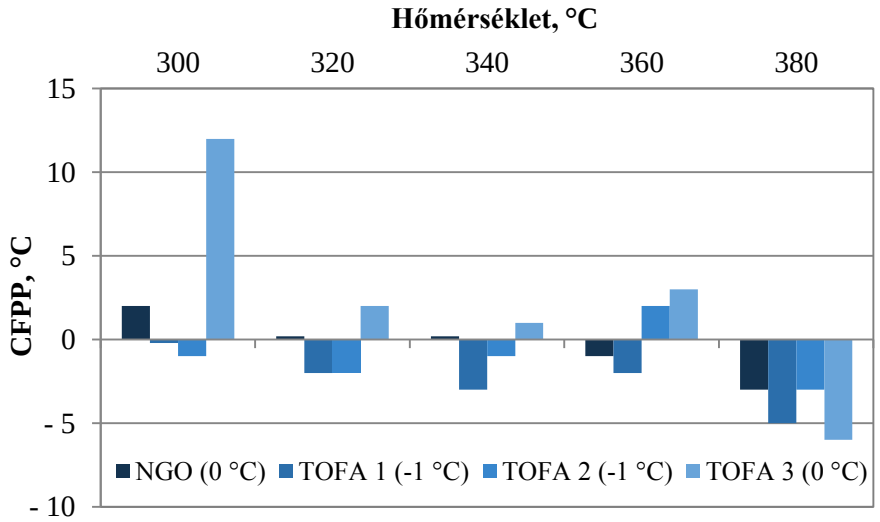
A céltermékek cetánindex értékei láthatóak az 59. ábrán az alapanyag összetétel és a hőmérséklet függvényében. A cetánindex értékek alakulásának okai a 3.3.7. alfejezetben (80. o) ismertetettekkel megegyeznek [189]. A nehézgázolajat tartalmazó alapanyag-elegyekből előállított céltermékek cetánindex értékei nagyobbak voltak, mint a könnyűgázolajat tartalmazó alapanyagelegyekből kapottaké, mert nagyobb volt a középátlagos forráspontjuk. Ugyanakkor kisebbek voltak, mint a PPGO és nehézgázolaj-tartalmú alapanyagból előállított céltermékeké, mert nagyobb volt a sűrűségük [189].



59. Ábra
Céltermékek cetánindexének változása a hőmérséklet és az alapanyag összetétel függvényében (3,0 h^{-1}, 50 bar, 600 Nm^3/m^3)

A cseppfolyós céltermékek kinematikai viszkozitása 2,799 és 3,782 mm^2/s között változott (41. melléklet), azaz teljesítette a szabványban előírt értékeket (2,000 - 4,500 mm^2/s). A kinematikai viszkozitás értékének alakulását a 3.2.5. és 3.3.7. alfejezetekben (80. o) ismertetett hatások alakították [189].

A céltermékek hidegszűrhetőségi határhőmérséklet értékei -6 és +13 °C között változtak (60. ábra). Az alapanyagok összetétele nagymértékben befolyásolta ezt a tulajdonságot, a zsírsavtartalom növelésének hatására nőtt a CFPP értéke, mert azokból nyíltláncú és főleg n-paraffinok keletkeztek (41. melléklet). A CFPP értékek a legtöbb esetben teljesítették a nyári minőségi előírást (legfeljebb +5 °C) [189].



60. Ábra
Céltermékek hidegszűrhetőségi határhőmérsékletének alakulása a hőmérséklet és az alapanyag összetétel függvényében (2,0 h^{-1}, 50 bar, 600 Nm^3/m^3)

A céltermékek kenőképességének vizsgálata során megállapítottam, hogy a szabványban előírt legfeljebb 460 µm előírást minden előállított céltermék teljesítette, a hőmérséklet növelésével azonban nőtt a kopásnyom átmérője (40. melléklet).

Az előző értékelést összefoglalva a legjobb minőségű célterméket a kedvező műveleti paraméterek (380 °C, 50 bar, 1,0 h^{-1}, 600 Nm^3/m^3) alkalmazása mellett a TOFA 1 jelű alapanyagból kaptam. Ennek összes aromástartalma 26,3%, többgyűrűs aromástartalma 1,7%, hidegszűrhetőségi határhőmérséklet értéke -5 °C, míg kéntartalma 10 mg/kg volt, tehát önmagában felhasználható Diesel-motorok hajtóanyagaként [189].

A 3.1. (51. o) és 3.3. (72. o), valamint a 3.2. (61. o) és 3.4. (82. o) alfejezetekben bemutatott kísérleti eredmények alapján megállapítottam, hogy a nagy zsírsavtartalmú hulladékból és finomítatlan gázolajfrakciókból, illetve a hulladék polipropilén krakkfrakciójából és finomítatlan könnyű/nehéz gázolajfrakciókból készített különböző alapanyagok katalitikus hidrogénezése során az utóbbiakból jobb minőségű célterméket lehet előállítani nagyobb hozammal a kedvezőnek talált műveleti feltételek között. Továbbá a krakkfrakciót tartalmazó alapanyagokból a céltermékek előállításához enyhébb reakcióparaméterek szükségesek, ahogy az a 24. táblázatban látható [87 – 89, 188, 189].

24. Táblázat
Az egyes kísérletsorozatok során előállított legjobb minőségű céltermékek és az előállításuk műveleti paraméterei

Jellemző	PPGO + KGO	PPGO + NGO	FFA + KGO	FFA + NGO
Alapanyag alternatív komponens részaránya, %	30	20	10	10
Műveleti hőmérséklet, °C	320	340	360	380
Folyadékterhelés, h^{-1}	3,0	1,0	1,0	1,0
H_2/alapanyag arány, Nm^3/m^3	400	400	600	600
Nyomás, bar	50	50	50	50
Hozam, %	98,8	98,7	96,1	92,6
Kéntartalom, mg/kg	9	4	3	10
Nitrogéntartalom, mg/kg	4	3	4	4
Összes aromástartalom, %	21,3	18,7	21,9	26,3
Többgyűrűs aromástartalom, %	0,7	1,1	1,3	1,7
Sűrűség, g/cm^3	0,8208	0,8235	0,8232	0,8236
CFPP, °C	-24	-1	-20	-5

3.5. Hulladék polipropilén termikus krakkolásával előállított középfrakció, nagy zsírsavtartalmú hulladék és nehézgázolaj együttes hidrogénezésének vizsgálata

Az előzőekben bemutatott kísérletek során megállapítottam, hogy a hulladék polipropilén krakkfrakciójának bekeverése kedvező, míg a zsírsavtartalmú hulladék kedvezőtlenebb hatású volt finomítatlan gázolajjal történő együttes hidrogénezés során. A következőkben bemutatásra kerülő kísérletsorozat célja dízelgázolaj keverőkomponensek előállításának vizsgálata volt a két alternatív komponens és egy finomítatlan gázolajfrakció különböző arányú elegyeiből. Az alapanyagelegyek főbb tulajdonságait a 25. táblázat tartalmazza (43. melléklet).

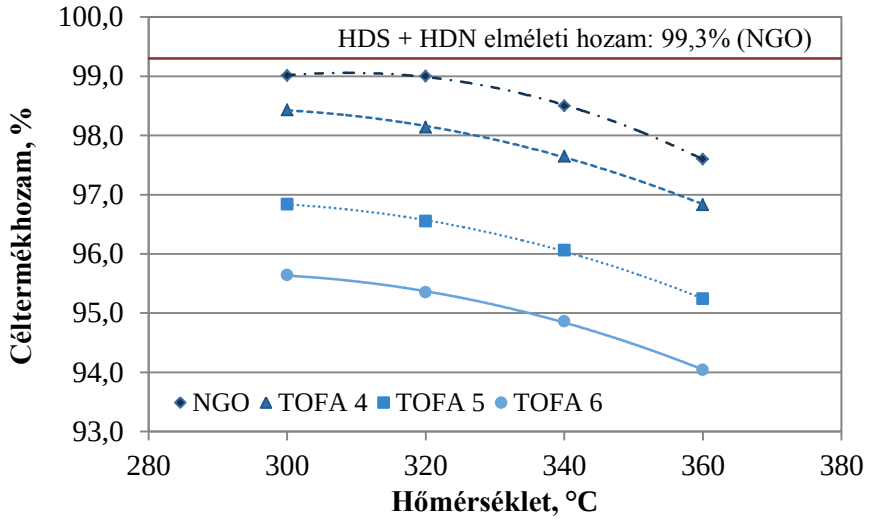
25. Táblázat
A felhasznált alapanyagok főbb tulajdonságai

Főbb tulajdonság	TOFA 4	TOFA 5	TOFA 6	TOFA 7	TOFA 8	TOFA 9
PPGO részaránya, %	10	10	10	20	20	20
Zsírsavelegy részaránya, %	10	20	30	10	20	30
Sűrűség, 15,6 °C, g/cm^3	0,8494	0,8574	0,8636	0,8448	0,8518	0,8588
Kinematikai viszkozitás, 40 °C, mm^2/s	3,615	4,535	5,471	3,712	4,550	5,585
CFPP, °C	-1	-1	1	-2	-2	0
Olefintartalom, %	9,6	9,7	9,6	19,2	19,3	19,2
Jód-brómszám, g I_2/100 g	63,0	69,0	80,0	79,0	85,0	94,0
Savszám, mg KOH/g	15,50	26,45	52,60	15,85	32,20	60,70
Összes aromástartalom, %	27,6	24,8	21,6	24,1	21,2	18,2
Többgyűrűs aromástartalom, %	9,9	8,9	7,5	8,5	7,5	6,3
Törésmutató	1,4712	1,4713	1,4714	1,4687	1,4689	1,4690
Kéntartalom, mg/kg	5809	4993	4251	5059	4282	3474
Nitrogéntartalom, mg/kg	193	157	128	164	142	103
Hidrogéntartalom, %	12,91	12,81	12,61	13,13	12,90	12,83

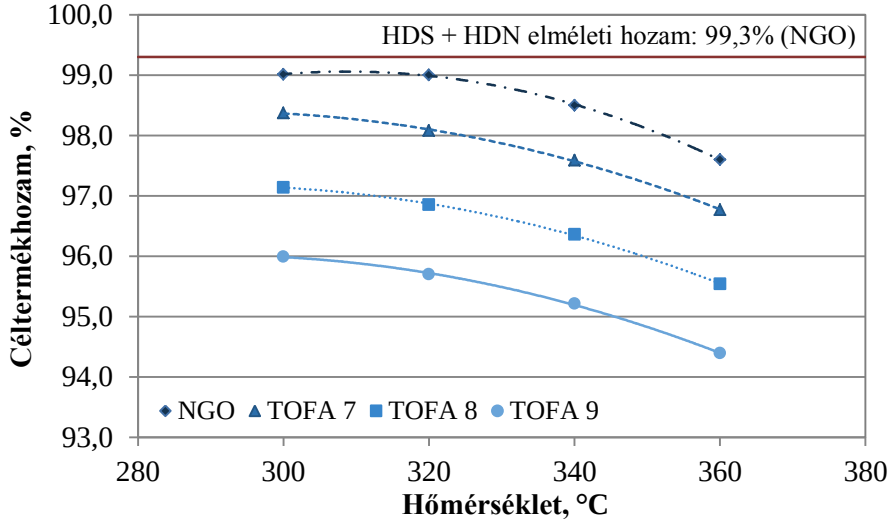
A kísérleti munka fő célja a két alternatív és a nehézgázolaj alapanyagalkotók egymás átalakíthatóságára gyakorolt hatásának vizsgálata volt. Ennek keretében a nehézgázolajba 10, 20 és 30% arányban kevertem be a zsírsavtartalmú hulladékot, valamint 10% és 20% hulladék polipropilén termikus krakkolásából származó középfrakciót. Tanulmányoztam továbbá a műveleti paraméterek (1,0 – 3,0 h^{-1} folyadékterhelés, 300 – 360 °C hőmérséklettartomány, 600 Nm^3/m^3 H_2/alapanyag arány, 40 – 60 bar nyomás) céltermékhozamot és minőséget befolyásoló hatását (44. – 49. melléklet). A háromkomponensű alapanyagelegyek katalitikus átalakítása során vizsgáltam a zsírsavak oxigéneltávolításának, az olefinek telítésének és a gázolaj heteroatom-eltávolító és aromástelítő reakcióinak egymásra gyakorolt hatását.

3.5.1. A céltermékek hozamának alakulása

Megállapítottam, hogy a háromkomponensű elegyek esetén is az alapanyagelegyekben a nagy zsírsavtartalmú hulladék frakció arányának növelésével kisebb lett a kapott céltermékek hozama, minden folyadékterhelés esetén (61. és 62. ábrák). Ennek okai megegyeznek a 3.3.1. alfejezetben (73. o) ismertetettekkel. A fellépő hozamcsökkenést ugyanakkor részben kompenzálja a polipropilén krakktermék hidrogénezése, így ezek eredőjeként alakult a hozam (az elméleti hozamokat a 9. melléklet tartalmazza). A nagyobb alternatív komponens-tartalom miatt, az alapanyagok eleve kisebb kén- és nitrogéntartalma miatt kisebb az ezen atomok eltávolításából eredő hozamcsökkenés.

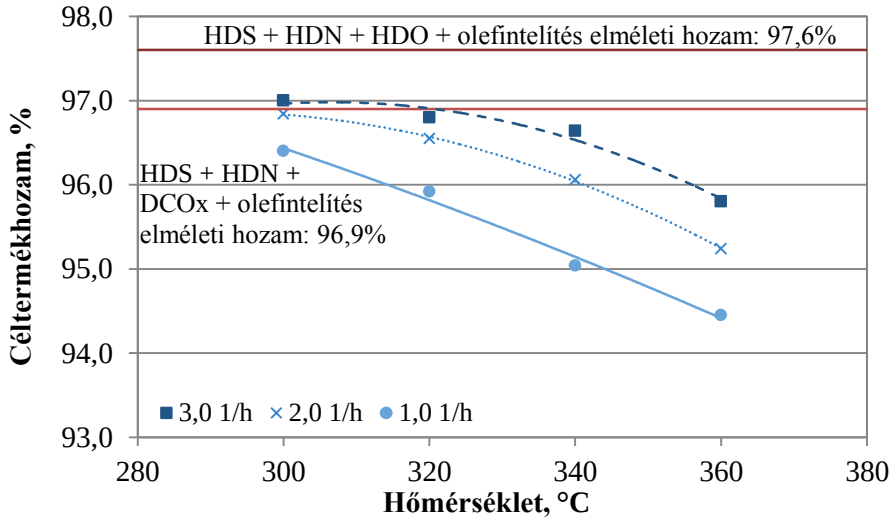


61. Ábra
Céltermékhozamok változása a hőmérséklet és az alapanyag összetétel függvényében (2,0 h^{-1}, 50 bar, 600 Nm^3/m^3)

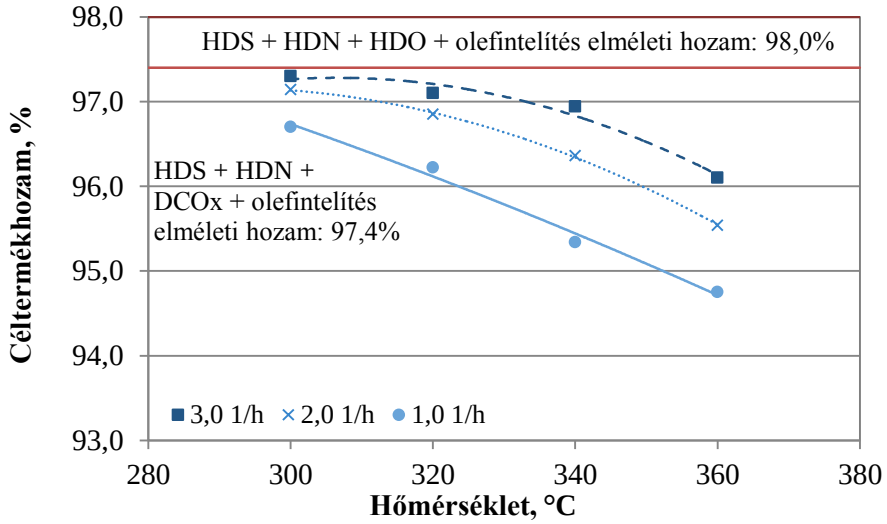


62. Ábra
Céltermékhozamok változása a hőmérséklet és az alapanyag összetétel függvényében (2,0 h^{-1}, 50 bar, 600 Nm^3/m^3)

A folyadékterhelés csökkentésével ebben az esetben is kisebb volt a céltermékek hozama (63. és 64. ábra). A tartózkodási idő növelésével nőtt a lejátszódó hidrogénező heteroatom-eltávolító reakciók aránya, így nagyobb volt a reakciók során keletkező melléktermékek részaránya (44. melléklet).



63. Ábra
Céltermékhozamok változása az alkalmazott műveleti paraméterek függvényében (TOFA 5; 50 bar, 600 Nm^3/m^3)



64. Ábra
Céltermékhozamok változása az alkalmazott műveleti paraméterek függvényében (TOFA 8; 50 bar, 600 Nm^3/m^3)

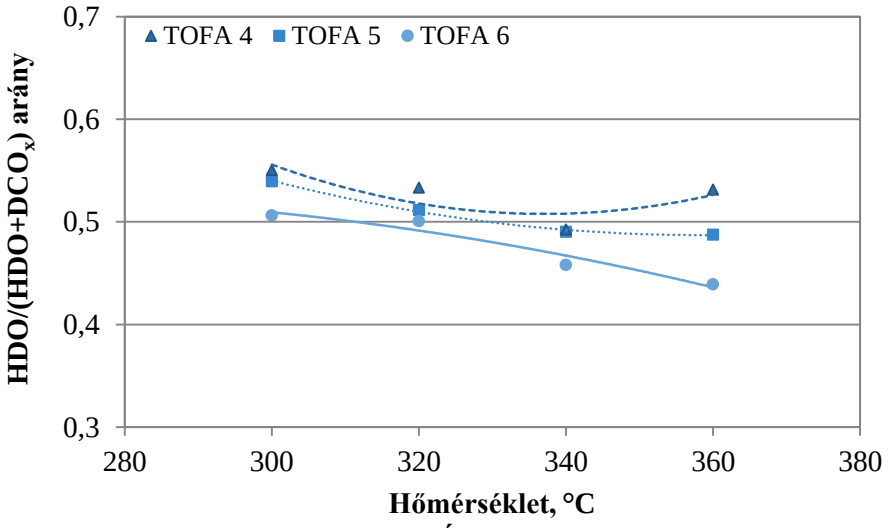
A céltermékek mellett 1% alatti hozammal keletkeztek könnyű cseppfolyós (< 180 °C) termékek és víz (0,3 – 1,8%). A gáztermékek (0,8 – 5,6%) ebben az esetben is ammóniát, kénhidrogént, C_1-C_4 szénhidrogéneket, szén-monoxidot és szén-dioxidot tartalmaztak.

3.5.2. A lejátszódó oxigéneltávolító és olefintelítő reakciók

A vizsgált műveleti paraméterkombinációk és minden alapanyag esetén valamennyi céltermék olefintartalma a kimutathatósági határ alatt volt (jód-brómszám < 1,0 g I_2/100 g). Tehát az olefinek telítése gyakorlatilag teljes mértékben végbement, a zsírsavtartalmú hulladék nem befolyásolta ezeket a reakciókat. Ezt alátámasztják a céltermékek MIR spektrumai is (0. melléklet). Ennek oka, hogy az alapanyagban lévő vegyületek közül az olefinek hidrogénezése ment végbe a leggyorsabban a vizsgált katalitikus rendszerben.

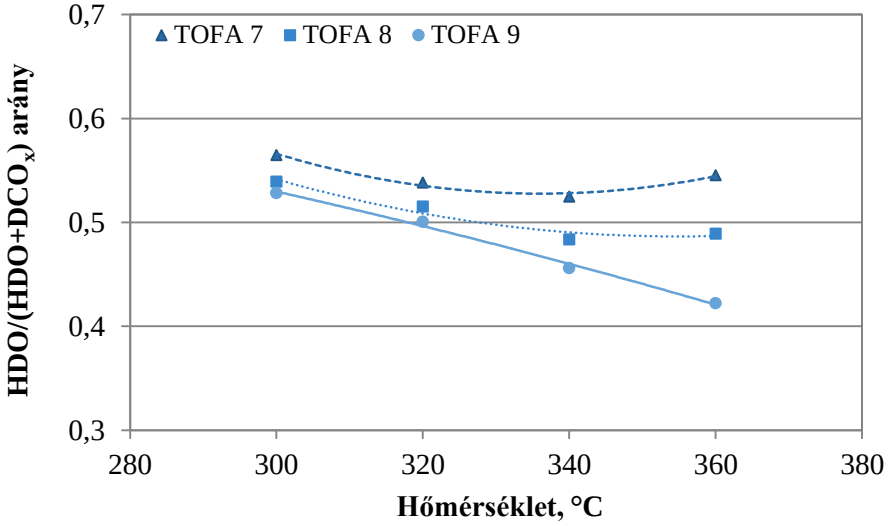
A lejátszódó HDO reakciók arányát a 2.6. fejezetben (49 o.) ismertetettek szerint számítottam. Korábbi kísérleti eredményeink alapján a PPGO hidrogénezése során keletkező céltermékek döntő mértékben izoparaffinokat tartalmaztak (~ 90%), így a PPGO frakció 10 és 20%-ban alapanyagba való bekeverésével a céltermékek C_{17} – C_{18} normál-paraffin tartalmának növekedése a GC kimutathatósági határa alatt van (0,05 – 0,3%). Ezért a PPGO-ból keletkező C_{17} – C_{18} normál-paraffinok részarányát elhanyagoltam a számítás során.

Az előzőekben (3.3.2. (74. o) és 3.4.2. (83. o) alfejezet) tapasztaltakhoz hasonlóan az alapanyagok zsírsavtartalmának növekedésével csökkent a HDO és nőtt a DCO_x reakciók aránya ezen alapanyagelegyek esetén is (65. és 66. ábra). Az alapanyagok olefintartalma miatt nőtt a DCO_x reakciók aránya, mert az olefinek hidrogénezése bár sokkal gyorsabb folyamat, de csökkentette a rendszerben a hidrogénfelesleget, így csökkent a hidrogénező oxigéneltávolító (HDO) reakciók aránya, amelynek nagy a hidrogénigénye.



65. Ábra

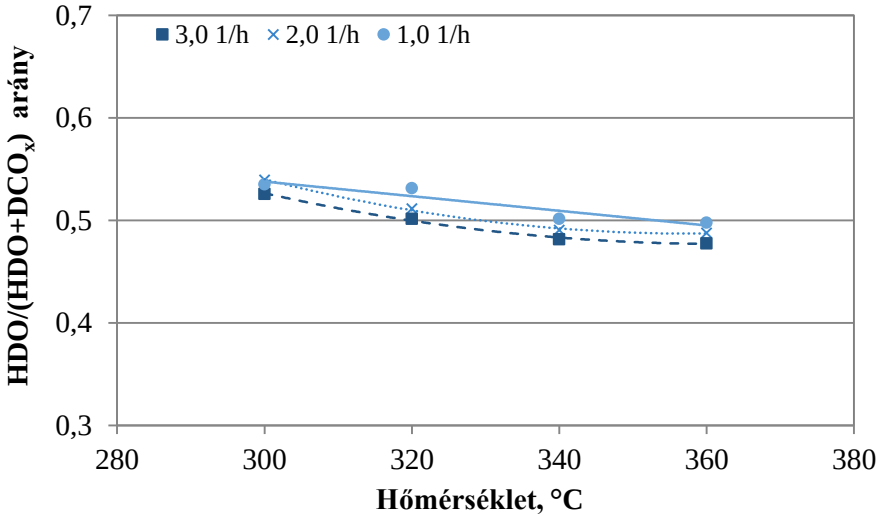
A HDO reakciók aránya különböző alapanyagok esetén a hőmérséklet függvényében ($2{,}0\ h^{-1}$, 50 bar, 600 Nm^3/m^3)



66. Ábra

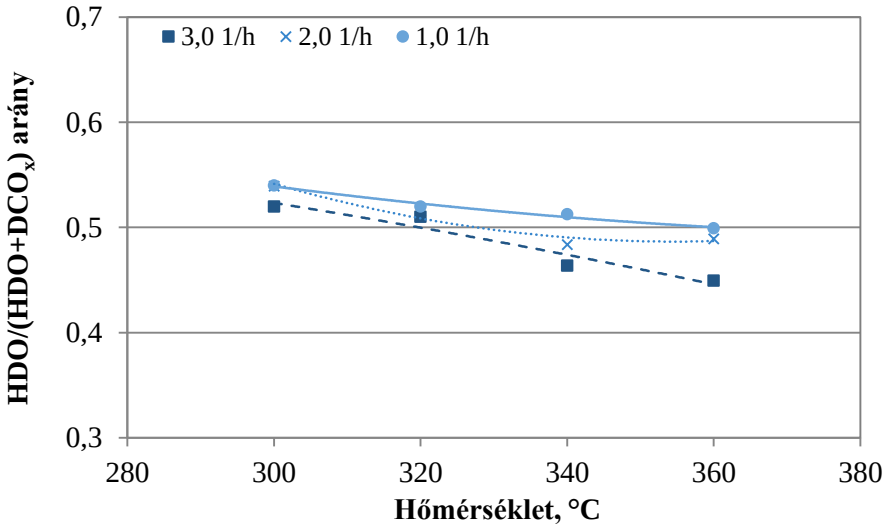
A HDO reakciók aránya különböző alapanyagok esetén a hőmérséklet függvényében (2,0 h^{-1}, 50 bar, 600 Nm^3/m^3)

A 20% zsírsavtartalmú hulladékot és 10, valamint 20% PPGO-t tartalmazó alapanyag-elegyek esetén számított HDO részarány értékeket a műveleti változók függvényében a 67. és 68. ábra mutatja be. A folyadékterhelés csökkentésével, azaz a tartózkodási idő növelésével ebben az esetben is kismértékben nőtt a lejátszódó HDO reakciók aránya, a 3.3.2. alfejezetben (74. o) ismertetett okok miatt.



67. Ábra

A HDO reakciók aránya a műveleti változók függvényében (TOFA 5; 50 bar, 600 Nm^3/m^3)

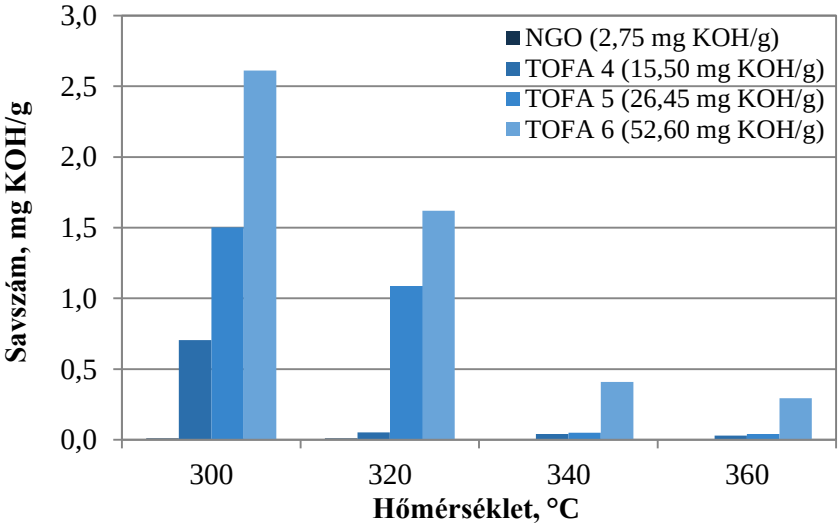


68. Ábra

A HDO reakciók aránya a műveleti változók függvényében (TOFA 8; 50 bar, 600 Nm^3/m^3)

3.5.3. A céltermékek savszámának változása

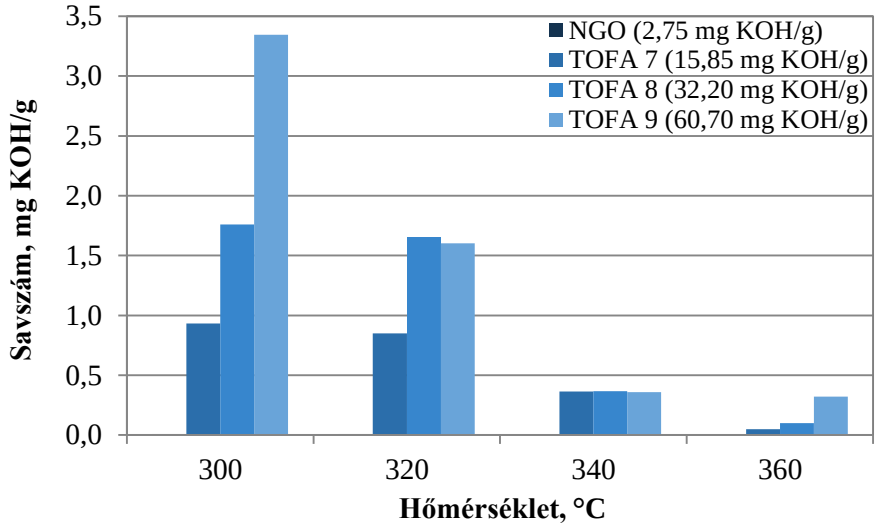
A csak zsírsavtartalmú hulladékot tartalmazó alapanyagelegyek minőségjavítása során előállított céltermékek (0,05 – 3,10 mg KOH/g) savszáma nagyobb volt, mint a 10% krakkfrakciót is tartalmazó alapanyagelegyekből előállítottaké (69. ábra). A krakktermék alapanyagba való bekeverésével csökkent az alapanyagok kéntartalma, így a katalizátor aktív helyeihez való jobb hozzáférhetőség miatt nőtt a zsírsavtartalmú hulladékban lévő oxigéntartalmú vegyületek konverziója. Ennek következtében a céltermékek savszáma kisebb volt, mint a krakkterméket nem tartalmazó alapanyagok esetén.



69. Ábra

A savszám alakulása különböző alapanyagok esetén a hőmérséklet függvényében (2,0 h^{-1}, 50 bar, 600 Nm^3/m^3)

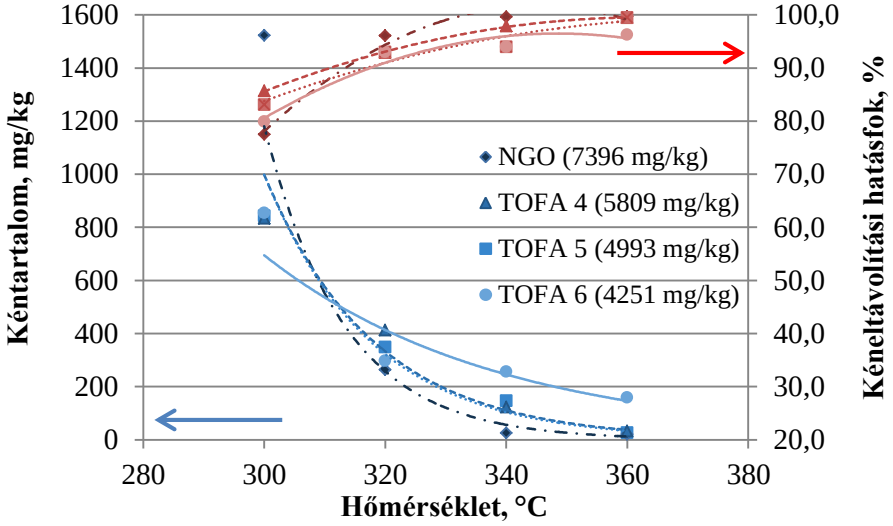
Az alapanyagokba bekevert krakktermék tartalmának 20%-ra történő növelésével azonban csökkent a zsírsavak konverziója (70. ábra). Ezt alátámasztja a céltermékek MIR spektruma is (0. melléklet). Ennek oka, hogy bár az olefinek telítése gyorsabban lejátszódó folyamat, de kisebb volt a hidrogénfelesleg a rendszerben. Ennek következtében a hidrogénező reakciók mértéke csökkent, a céltermékek savszáma nőtt.



70. Ábra
A savszám alakulása különböző alapanyagok esetén a hőmérséklet függvényében ($2{,}0\ h^{-1}$, 50 bar, 600 Nm^3/m^3)

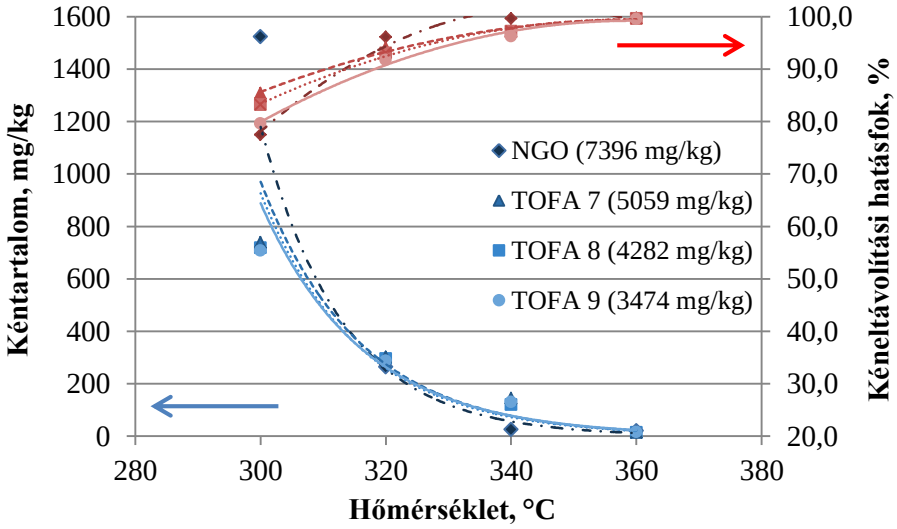
3.5.4. A céltermékek kén- és nitrogéntartalmának alakulása

A zsírsavtartalmú hulladék és a krakktermék kis kéntartalma (13 illetve 7 mg/kg) miatt az alapanyagok alternatív komponenstartalmának növekedésével már azok kéntartalma is eleve kisebb volt. Az azonos hőmérséklet és LHSV értékek esetén kapott céltermékek kéntartalma azonban nem volt arányosan kisebb (71. és 72. ábra). A kéneltávolítás hatásfokát ebben az esetben is befolyásolta az alapanyag zsírsavtartalma. Az alapanyagok zsírsavtartalmának növekedésével csökkent a kéneltávolítás hatásfoka. Alacsonyabb hőmérsékleten a különbség nagyobb, a hőmérséklet emelésével a reakciók sebessége megnő, ezért csökken az oxigéntartalmú vegyületek hatása. A korábban bemutatott eredményeket megerősítve az alapanyagok olefintartalma nem volt jelentős hatással a kéneltávolító reakciókra.



71. Ábra

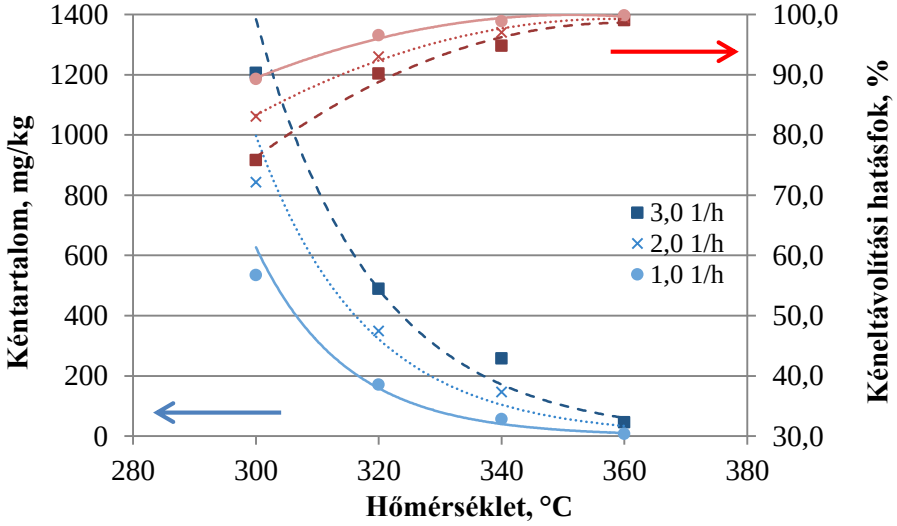
Céltermékek kéntartalmának változása és a kéneltávolítási hatásfok alakulása a hőmérséklet és az alapanyag összetétel függvényében (2,0 h^{-1}, 50 bar, 600 Nm^3/m^3)



72. Ábra

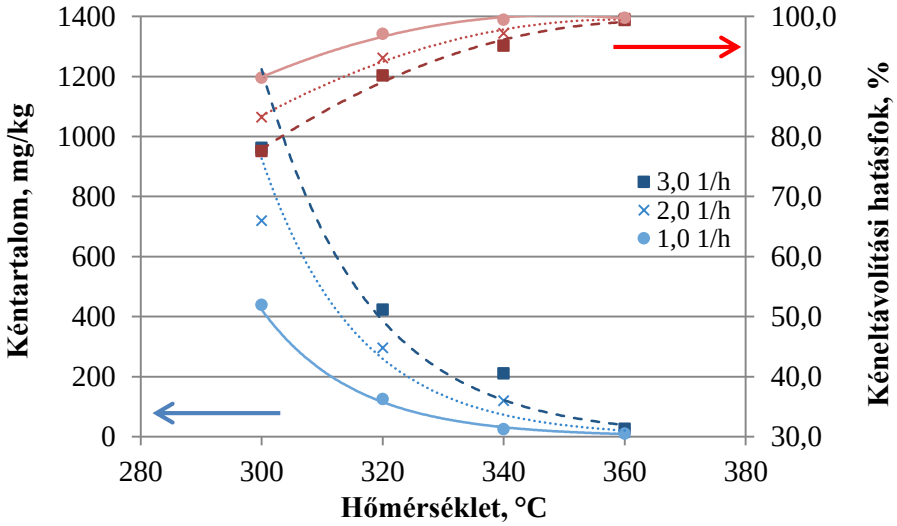
Céltermékek kéntartalmának változása és a kéneltávolítási hatásfok alakulása a hőmérséklet és az alapanyag összetétel függvényében (2,0 h^{-1}, 50 bar, 600 Nm^3/m^3)

Példaként a 73. ábra a TOFA 5, a 74. ábra a TOFA 8 alapanyag esetén kapott céltermékek kéntartalmát szemlélteti a hőmérséklet és a folyadékterhelés függvényében. Kisebb LHSV érték esetén a céltermékek kéntartalma alacsonyabb volt ebben az esetben is. A 360 °C-on, 1,0 h^{-1} folyadékterhelés esetén kapott céltermékek kéntartalma - a 30% zsírsavtartalmú hulladékot tartalmazó alapanyagelegyek kivételével - minden esetben teljesítette a dízelgázolaj termékszabványban meghatározott határértéket (≤ 10 mg/kg; 48. és 49. melléklet).



73. Ábra

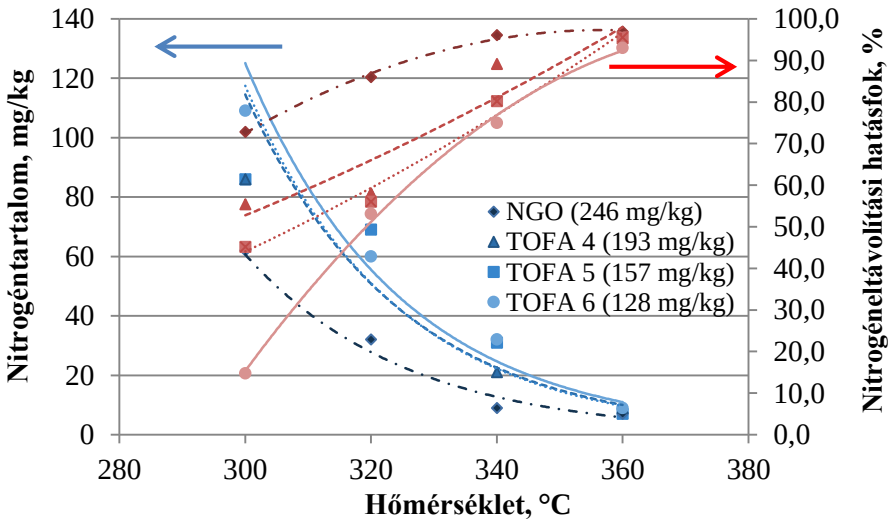
Céltermékek kéntartalmának és a kéneltávolítási hatásfok alakulása a műveleti paraméterek függvényében (TOFA 5: 4993 mg/kg; 50 bar, 600 Nm^3/m^3)



74. Ábra

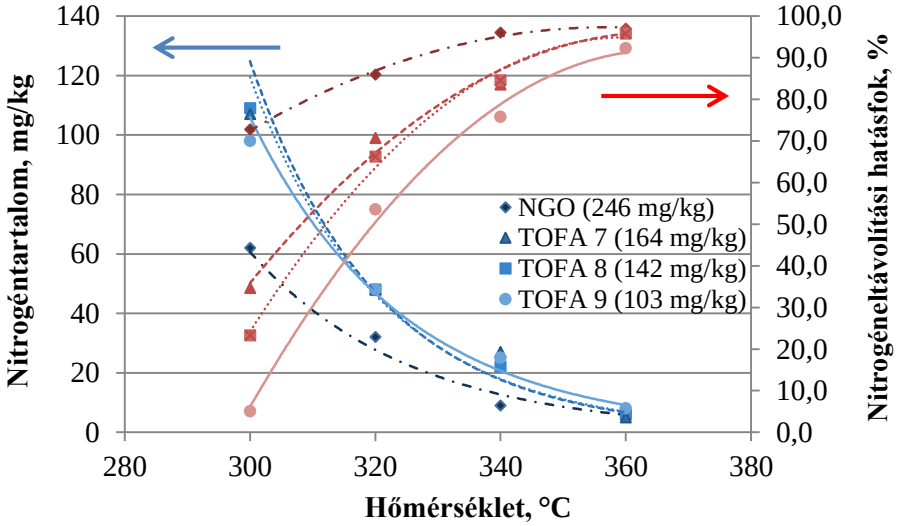
Céltermékek kéntartalmának változása és a kéneltávolítási hatásfok alakulása a műveleti paraméterek függvényében (TOFA 8: 4282 mg/kg; 50 bar, 600 Nm^3/m^3)

Az alternatív komponens-tartalom ebben az esetben is jelentős hatással volt a nitrogén-eltávolító reakciók mértékére (75. és 76. ábra). Az olefinek és a zsírsavak együttes jelenléte nagyobb mértékben csökkentette a nitrogéneltávolítás hatásfokát (lásd korábbi 26. és 54. ábra, 26. táblázat).



75. Ábra

Céltermékek nitrogéntartalmának változása és a nitrogéneltávolítási hatásfok alakulása a hőmérséklet és az alapanyag összetétel függvényében (2,0 h^{-1}, 50 bar, 600 Nm^3/m^3)



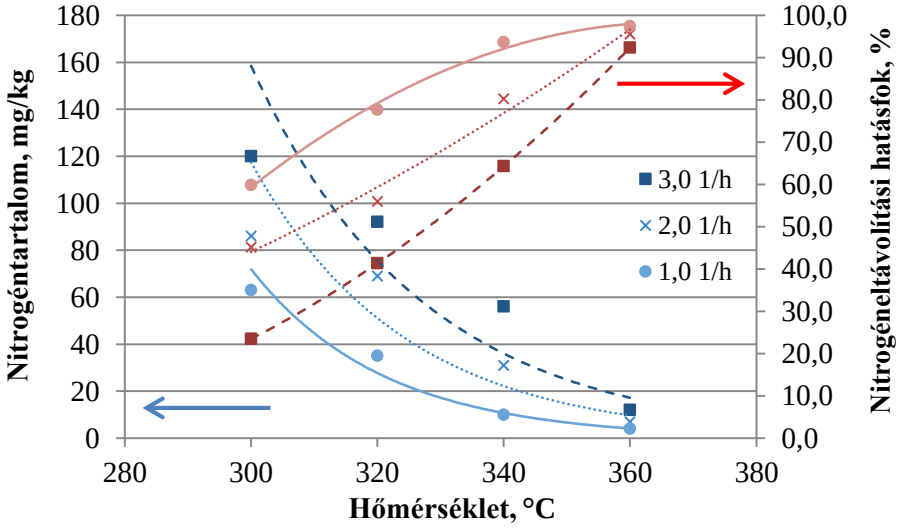
76. Ábra

Céltermékek nitrogéntartalmának változása és a nitrogéneltávolítási hatásfok alakulása a hőmérséklet és az alapanyag összetétel függvényében (2,0 h^{-1}, 50 bar, 600 Nm^3/m^3)

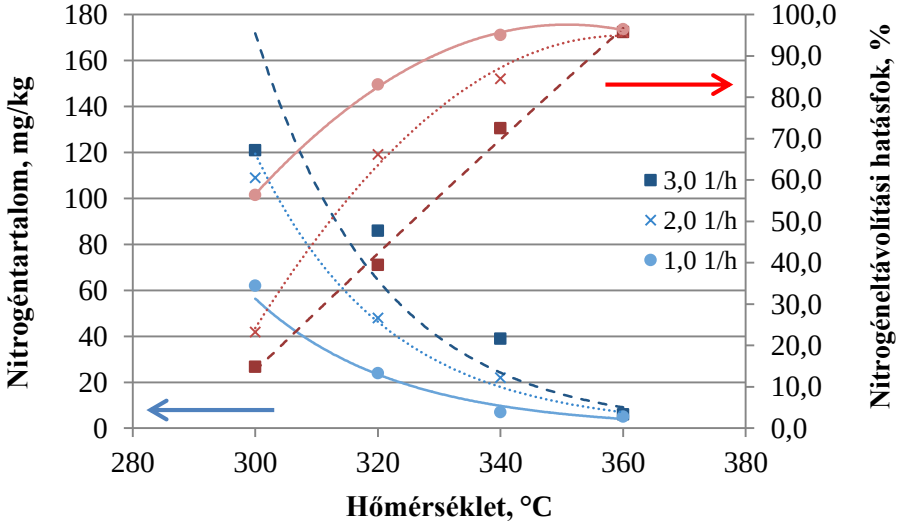
Példaként a 77. ábra a TOFA 5 és a 78. ábra a TOFA 8 alapanyag esetén nyert céltermékek nitrogéntartalmát szemlélteti a hőmérséklet és a folyadékterhelés függvényében. A tendenciák hasonlóak voltak ebben az esetben is; a nitrogéneltávolító reakciók hatásfoka nőtt az LHSV csökkentésével, azaz a hosszabb tartózkodási idővel (49. melléklet).

26. Táblázat
A nitrogéneltávolítási hatásfok alakulása a műveleti paraméterek függvényében

Műveleti paraméter	Nitrogéneltávolítási hatásfok, %											
Hőmérséklet, °C	300			320			340			360		
LHSV, h^{-1}	*1,0*	*2,0*	*3,0*	*1,0*	*2,0*	*3,0*	*1,0*	*2,0*	*3,0*	*1,0*	*2,0*	*3,0*
NGO	76,4	51,2	41,1	87,8	60,2	56,9	95,5	84,1	70,7	98,4	95,5	91,1
TO AA 5	79,1	41,2	22,7	92,6	85,3	46,4	98,6	98,1	91,0	98,1	96,7	95,7
TO AA 10	79,6	53,2	28,4	97,5	87,1	67,2	98,5	98,0	95,0	98,5	97,0	95,5
TO AA 20	79,8	76,1	31,9	96,3	88,8	68,6	98,4	95,7	93,6	98,9	97,3	94,7
TO AA 30	82,0	61,1	34,1	93,4	89,9	65,9	98,2	94,6	93,4	98,8	98,2	98,2
TOFA 1	60,8	41,4	26,6	83,8	60,8	36,5	94,1	85,1	73,9	96,8	96,8	92,8
TOFA 2	53,8	21,1	12,6	76,9	51,3	33,7	89,4	77,9	64,3	93,5	92,0	85,4
TOFA 3	47,0	13,8	8,3	76,8	48,6	35,9	87,8	77,3	65,2	93,9	92,8	86,2
TOFA 4	68,4	55,4	38,8	82,9	64,2	58,0	96,4	89,1	76,2	97,4	95,3	93,3
TOFA 5	59,8	45,2	23,5	77,7	56,0	41,3	93,6	80,2	64,3	97,4	95,5	92,3
TOFA 6	44,4	14,7	12,4	76,5	53,0	34,3	95,3	75,0	52,3	96,9	93,0	89,0
TOFA 7	61,5	34,7	17,6	82,9	70,7	43,8	89,0	83,5	75,0	96,9	96,9	96,3
TOFA 8	56,4	23,3	14,8	83,1	66,2	39,5	95,1	84,5	72,6	96,5	95,8	95,8
TOFA 9	40,9	5,1	0,0	79,7	53,5	21,5	89,3	75,8	64,2	93,2	92,3	90,3



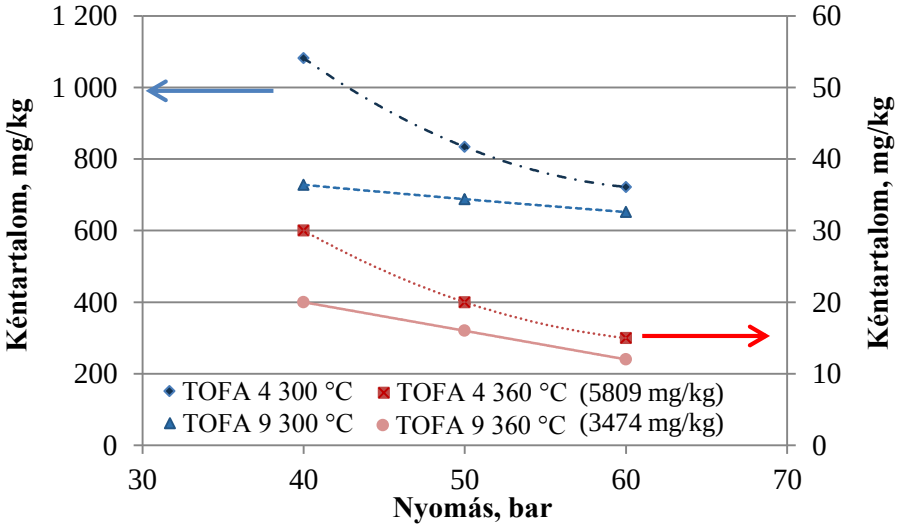
77. Ábra
Céltermékek nitrogéntartalmának és a nitrogéneltávolítási hatásfoknak alakulása az alkalmazott műveleti paraméterek függvényében (TOFA 5: 157 mg/kg; 50 bar, 600 Nm^3/m^3)



78. Ábra

Céltermékek nitrogéntartalmának és a nitrogéneltávolítási hatásfoknak alakulása az alkalmazott műveleti paraméterek függvényében (TOFA 8: 142 mg/kg; 50 bar, 600 Nm^3/m^3)

A nyomásváltoztatás hatását a céltermékek minőségére két kiválasztott alapanyagelegy esetén vizsgáltam. Ezek a 10% PPGO-t és 10% FFA-t tartalmazó elegy (TOFA 4) és a 20% PPGO mellett 30% FFA-t tartalmazó alapanyagelegy (TOFA 9) voltak. Az ezen alapanyagok katalitikus hidrogénezése során nyert céltermékek kéntartalmát a nyomás és a hőmérséklet függvényében a 79. ábra mutatja be. Látható, hogy a nyomás növelése elősegíti a kéneltávolító reakciók lejátszódását. Mivel a hőmérséklet növelése elősegíti ezeket a reakciókat, ezért magasabb hőmérsékleten már kisebb hatással van a nyomás növelése.

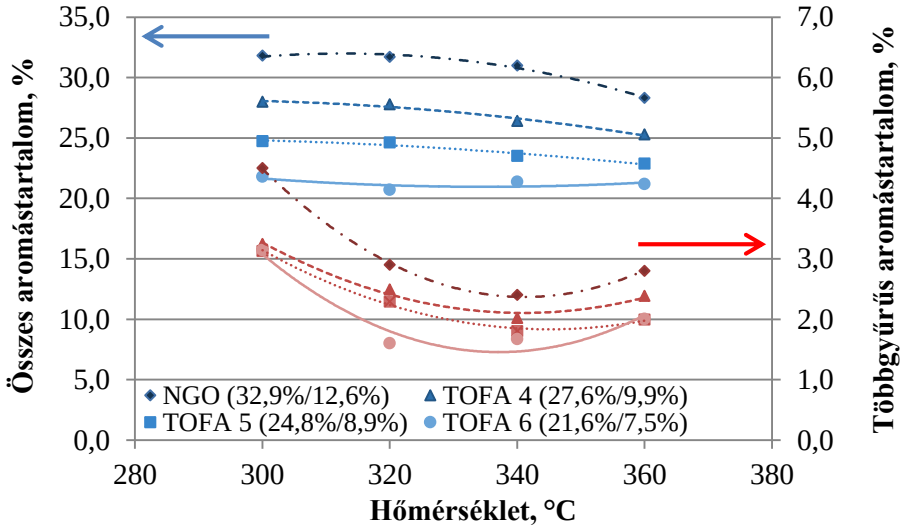


79. Ábra

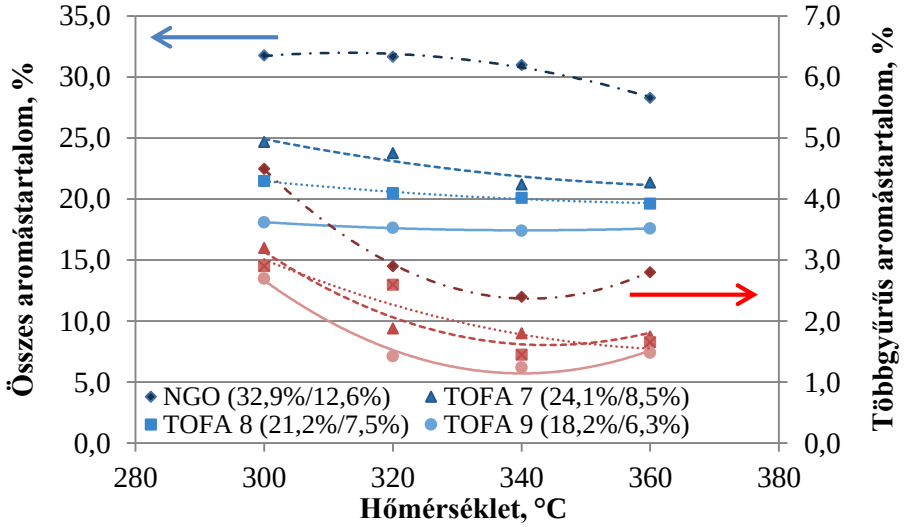
A nyomásváltoztatás hatása a céltermékek kéntartalmára (2,0 h^{-1}, 600 Nm^3/m^3)

3.5.5. A céltermékek aromástartalmának alakulása

A 80. és 81. ábrán látható, hogy például 2,0 h^{-1} folyadékterhelés esetén, a céltermékek összes aromástartalma csökkent a hőmérséklet emelésével 360 °C-ig minden alapanyag esetén. A nagyobb alternatív komponens-tartalmú alapanyagból nyert céltermékek aromástartalmának alakulása nem volt arányos az alapanyagéval.



80. Ábra
Céltermékek összes- és többgyűrűs aromástartalmának alakulása a hőmérséklet és az alapanyag összetétel függvényében (2,0 h^{-1}, 50 bar, 600 Nm^3/m^3)



81. Ábra
Céltermékek összes- és többgyűrűs aromástartalmának alakulása a hőmérséklet és az alapanyag összetétel függvényében (2,0 h^{-1}, 50 bar, 600 Nm^3/m^3)

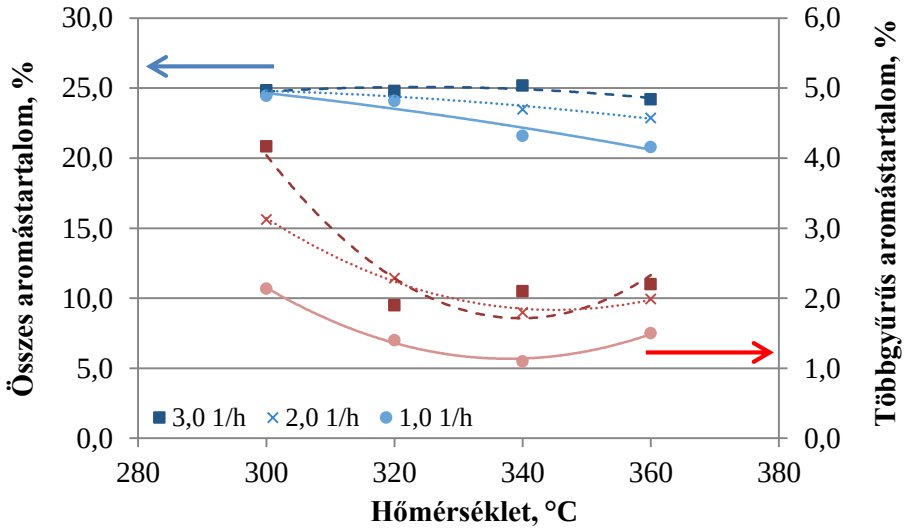
A két alternatív keverőkomponens együttes jelenléte az aromástelítő reakciókra nagy hatással volt (27. táblázat). A többgyűrűs aromástartalom változása hasonló volt, mint az egy-egy alternatív komponenst tartalmazó alapanyagok esetén, de nagyobb volt a

többgyűrűs aromástelítési hatékonyság (49. melléklet). A többgyűrűs aromástartalom értéke 340 °C-ig egyértelműen csökkent, majd efelett nagyon kismértékben növekedett (48. melléklet).

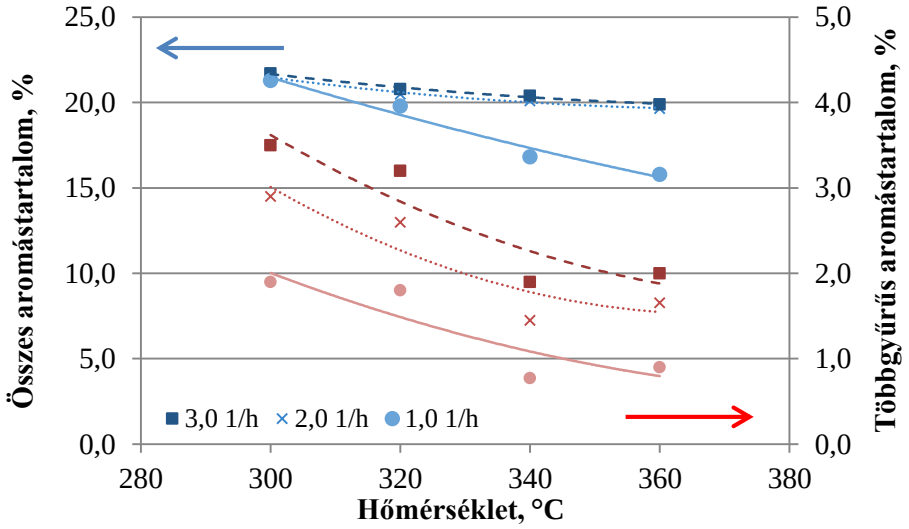
27. Táblázat
Az aromástelítési hatásfok alakulása a műveleti paraméterek függvényében

Műveleti paraméter	Aromástelítési hatásfok, %											
Hőmérséklet, °C	300			320			340			360		
LHSV, h^{-1}	*1,0*	*2,0*	*3,0*	*1,0*	*2,0*	*3,0*	*1,0*	*2,0*	*3,0*	*1,0*	*2,0*	*3,0*
NGO	5,5	3,3	0,0	5,8	3,7	0,0	8,5	5,8	4,1	22,8	14,0	10,7
TOFA 4	0,0	0,0	0,0	4,5	0,0	0,0	16,7	4,3	0,2	20,6	8,4	4,4
TOFA 5	1,4	0,3	0,0	2,8	0,7	0,0	12,9	5,2	4,0	16,1	7,7	2,4
TOFA 6	0,0	0,0	0,0	7,0	5,1	0,0	6,5	1,1	0,0	9,7	1,9	1,4
TOFA 7	0,0	0,0	0,0	4,1	1,3	0,4	18,1	12,0	0,5	20,7	11,3	4,1
TOFA 8	0,0	0,0	0,0	6,6	3,3	1,9	20,7	5,2	3,8	25,5	7,4	6,1
TOFA 9	2,7	1,1	0,5	10,4	3,0	2,2	16,4	4,4	0,2	16,9	3,3	0,0

A céltermékek aromástartalma kisebb volt a folyadékterhelés csökkentésével, mert a hosszabb tartózkodási idővel nőtt a hidrogénezés mértéke (82. és 83. ábra). A céltermékek többgyűrűs aromástartalma is csökkent a kisebb folyadékterhelések esetén. A többgyűrűs aromástartalom kisebb volt, mint a csak zsírsavelegyet, de nagyobb, mint a csak krakkfrakciót tartalmazó alapanyagok esetén (< 8,0%). Tehát a hulladék polipropilén krakkfrakció bekeverése az alapanyagba kedvezőbb hatású volt.



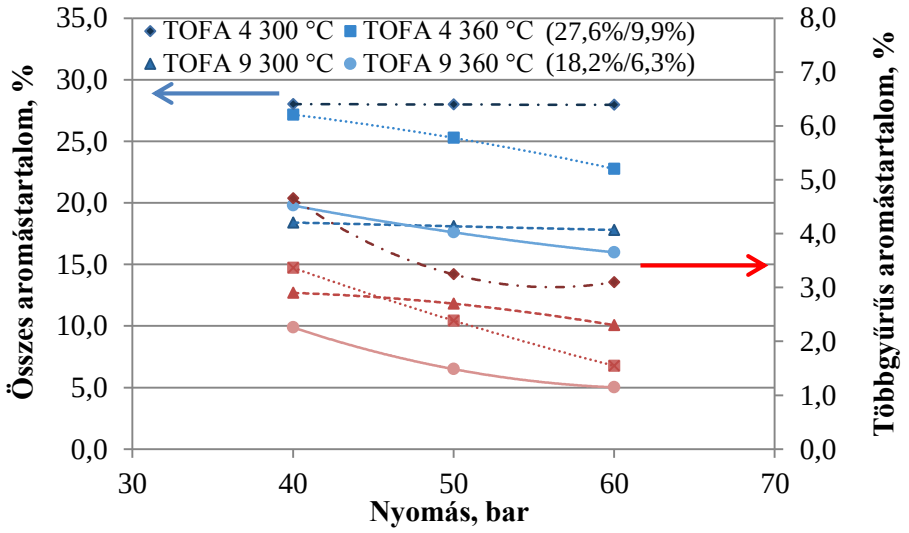
82. Ábra
Céltermékek összes- és többgyűrűs aromástartalmának változása az alkalmazott műveleti paraméterek függvényében (TOFA 5: 24,8%/8,9%; 50 bar, 600 Nm^3/m^3)



83. Ábra

Céltermékek összes- és többgyűrűs aromástartalmának változása az alkalmazott műveleti paraméterek függvényében (TOFA 8: 21,2%/7,5%; 50 bar, 600 Nm^3/m^3)

A nyomás növelésével csökkent a céltermékek összes- és többgyűrűs aromástartalma (84. ábra). A hőmérséklet növelésével a nyomásváltoztatás hatása jelentősebb volt ezekre a reakciókra.



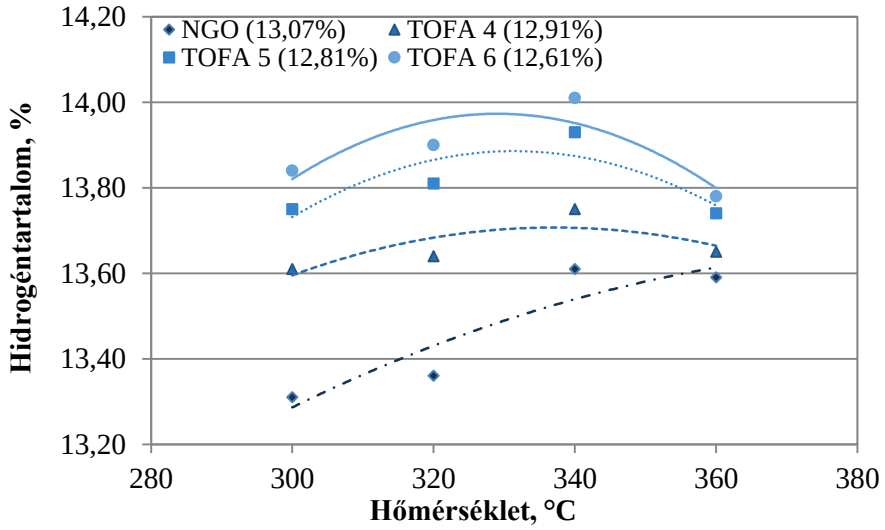
84. Ábra

A nyomásváltoztatás hatásai a céltermékek összes- és többgyűrűs aromástartalmára (2,0 h^{-1}, 600 Nm^3/m^3)

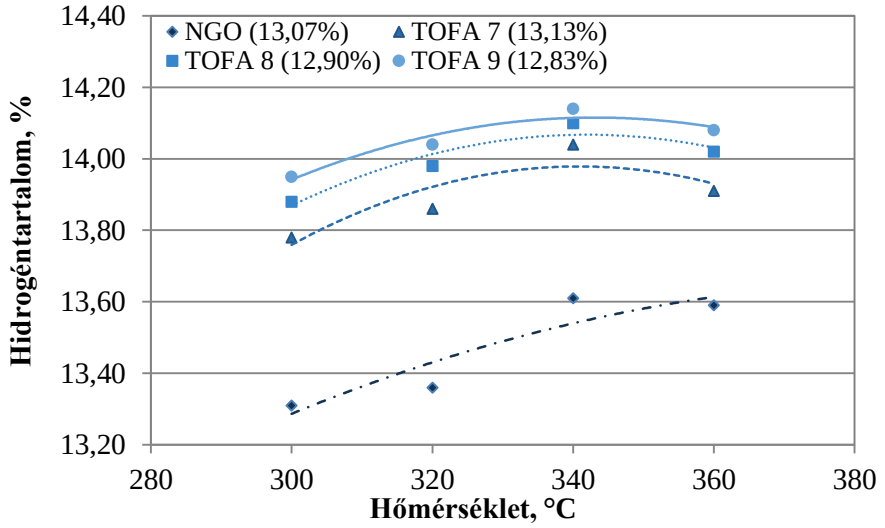
3.5.6. A céltermékek hidrogéntartalmának változása

Az alapanyagelegyek hidrogéntartalma ebben az esetben is csökkent a zsírsavtartalmú hulladék arányának növelésével, de nagyobb volt, mint a krakkfrakciót nem tartalmazó alapanyagelegyeké. A céltermékek hidrogéntartalma szintén nőtt az alapanyagelegyek zsírsavtartalmának növelésével, és nagyobb volt, mint a krakkfrakciót nem tartalmazó

alapanyagokból előállítottaké, nőtt a krakkfrakció tartalom növelésével is (85. és 86. ábra, 47. melléklet). A hőmérséklet hatása a 3.1.4. alfejezetben (57. o) ismertetettekkel megegyező volt. A céltermékek hidrogéntartalma kisebb volt a csak krakkfrakciót tartalmazó alapanyag-elegyekből előállított céltermékekéhez képest.



85. Ábra
Céltermékek hidrogéntartalmának alakulása a hőmérséklet és az alapanyag összetétel függvényében (1,0 h^{-1}, 50 bar, 600 Nm^3/m^3)



86. Ábra
Céltermékek hidrogéntartalmának alakulása a hőmérséklet és az alapanyag összetétel függvényében (1,0 h^{-1}, 50 bar, 600 Nm^3/m^3)

3.5.7. A céltermékek alkalmazástechnikai tulajdonságainak változása

A háromkomponensű alapanyagokból előállított céltermékek közül is azon céltermékek desztillációs jellemzőit tudtam meghatározni, amelyek esetén a zsírsav hulladék

átalakulása teljes mértékű volt. Ezen céltermékek tulajdonságai is megfeleltek az MSZ EN 590:2017 dízelgázolaj szabványban előírtaknak (46. melléklet).

A zsírsavtartalmú hulladék bekeverési arányának növelésével nőtt az alapanyagok sűrűsége annak nagy sűrűsége (0,9215 g/cm^3) miatt, de a krakkfrakció nehézgázolajénál (0,8471 g/cm^3) kisebb sűrűsége (0,8023 g/cm^3) miatt nem volt olyan nagymértékű a változás, mint a csak zsírsavelegyet tartalmazó alapanyagelegyek esetében. A céltermékek sűrűsége csökkent az alapanyagok alternatív komponenstartalmának növekedésével (48. melléklet). Ennek oka az, hogy az olefines kettőskötések hidrogénezésének és az oxigéneltávolításnak az eredő hatására csökkent a megfelelő komponensek molekulatömege. A zsírsavak és az olefinek hidrogénezésével keletkező paraffinok arányának növekedése miatt. A hőmérséklet hatása a 3.1.5. alfejezetben (58. o) ismertetettekkel megegyező volt.

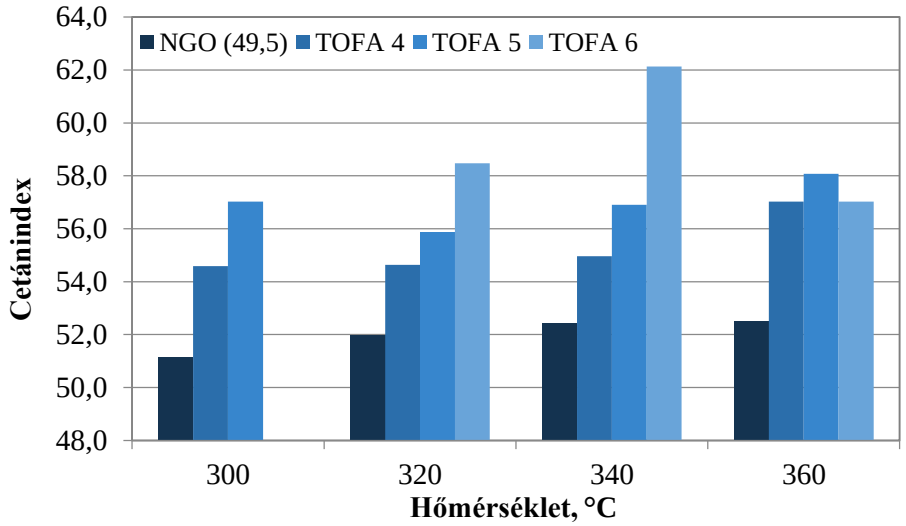
A céltermékek sűrűsége a 10% krakkfrakciót tartalmazó alapanyagelegyek esetén minden esetben az érvényes dízelgázolaj termékszabványban előírt határértékek között volt (0,8200 - 0,8450 g/cm^3). A 20% krakkfrakciót tartalmazó alapanyagelegyekből előállított céltermékek sűrűsége a szabványban előírt lehető legkisebb érték alatti volt 360 °C hőmérsékleten.

A cseppfolyós céltermékek kinematikai viszkozitása 2,799 és 4,193 mm^2/s között változott (48. melléklet), azaz teljesítette a szabványban előírt határértékeket (2,000 - 4,500 mm^2/s). A kinematikai viszkozitás értékét főként az alapanyagok összetétele és az alternatív részből keletkező nyíltláncú paraffinok ezen tulajdonsága befolyásolta. Az alternatív komponens-tartalom növelésével nőtt az alapanyagok és a céltermékek kinematikai viszkozitása is, a műveleti hőmérséklet növelésével pedig kismértékben csökkent a céltermékek kinematikai viszkozitása.

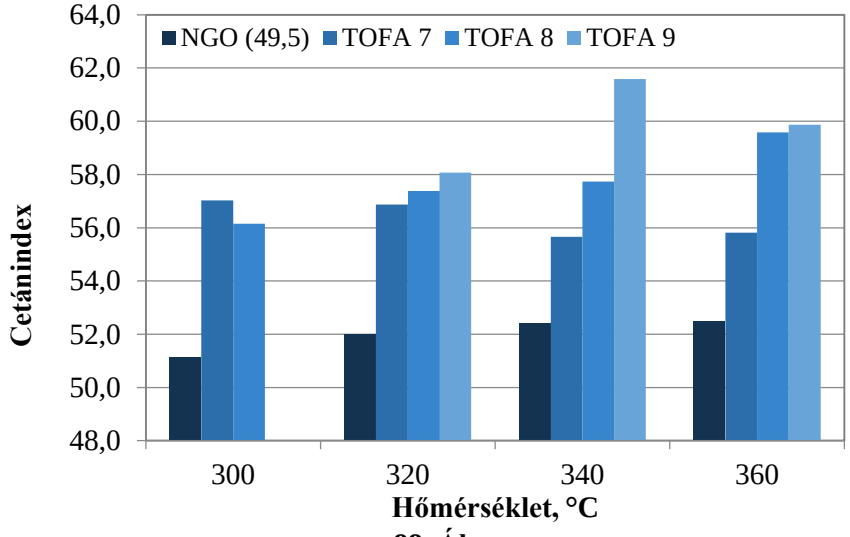
Az alapanyagok összetétele jelentős hatással volt a céltermékek cetánindex értékeire (87. és 88. ábra). Az alapanyagok nagyobb alternatív komponenstartalmával nagyobb mértékben nőtt a céltermékek cetánindexe. Ezt a zsírsavak és olefinek hidrogénezésekor keletkező nyíltláncú paraffin szénhidrogének részarányának növekedése okozta. Ez pedig csökkentette a céltermékek sűrűségét és növelte a középátlagos forráspontot is, néhány példát mutat be a 28. táblázat.

28. Táblázat
A sűrűség és a középátlagos forráspont hatása a cetánindexre

Tulajdonság	Sűrűség, g/cm^3	Középátlagos forráspont, °C	Cetánindex
NGO, alapanyag	0,8471	273,4	49,5
Céltermék [NGO, 340 °C]	0,8380	269,4	51,7
Céltermék [TOFA 4 (10/10%), 340 °C]	0,8308	272,8	55,0
Céltermék [TOFA 7 (20/10%), 340 °C]	0,8300	274,8	55,6
Céltermék [TOFA 9 (20/30%), 340 °C]	0,8198	277,4	59,9



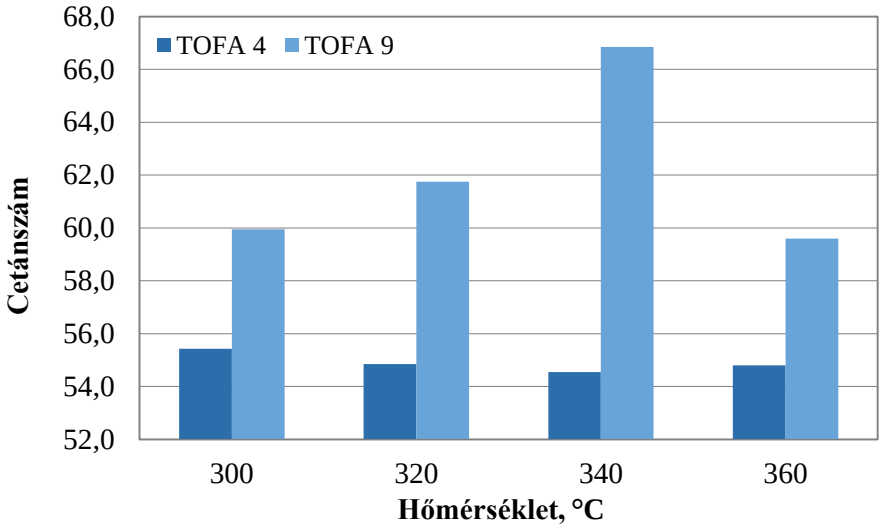
87. Ábra
Céltermékek cetánindexének változása a hőmérséklet és az alapanyag összetétel függvényében (3,0 h^{-1}, 50 bar, 600 Nm^3/m^3)



88. Ábra
Céltermékek cetánindexének változása a hőmérséklet és az alapanyag összetétel függvényében (3,0 h^{-1}, 50 bar, 600 Nm^3/m^3)

A 89. ábrán látható a legkisebb és legnagyobb alternatív keverőkomponens-tartalmú alapanyagból előállított céltermékek származtatott cetánszáma a hőmérséklet

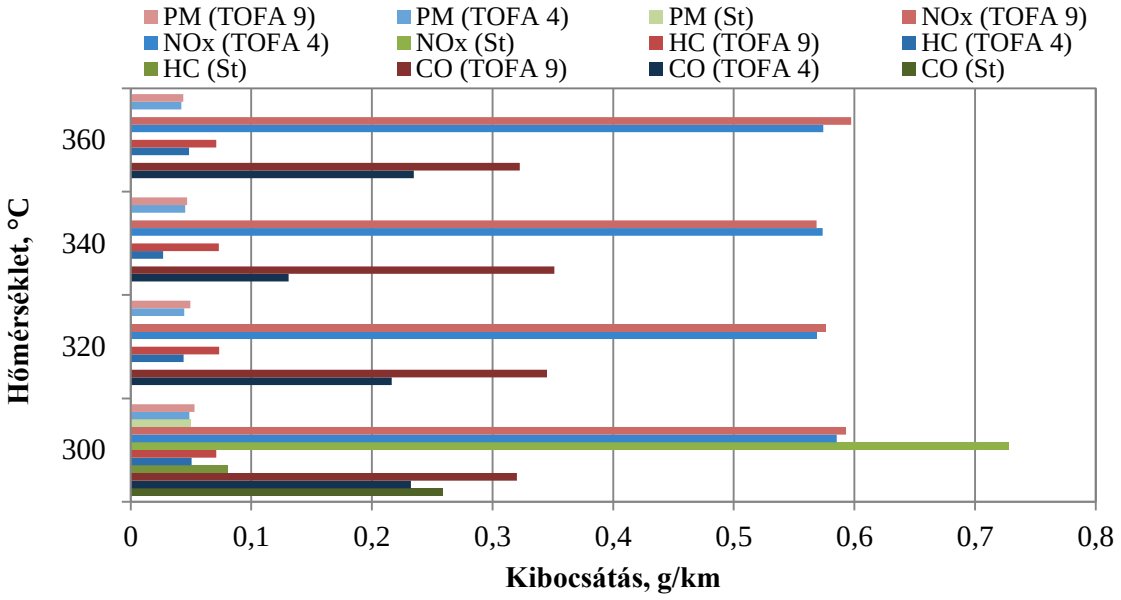
függvényében. A cetánszám változásának tendenciája hasonló volt a cetánindex értékek változásának tendenciájához, mert a keletkező n-paraffinok cetánszáma is nagy.



89. Ábra
Céltermékek cetánszámának változása a hőmérséklet és az alapanyag összetétel függvényében (3,0 h^{-1}, 50 bar, 600 Nm^3/m^3)

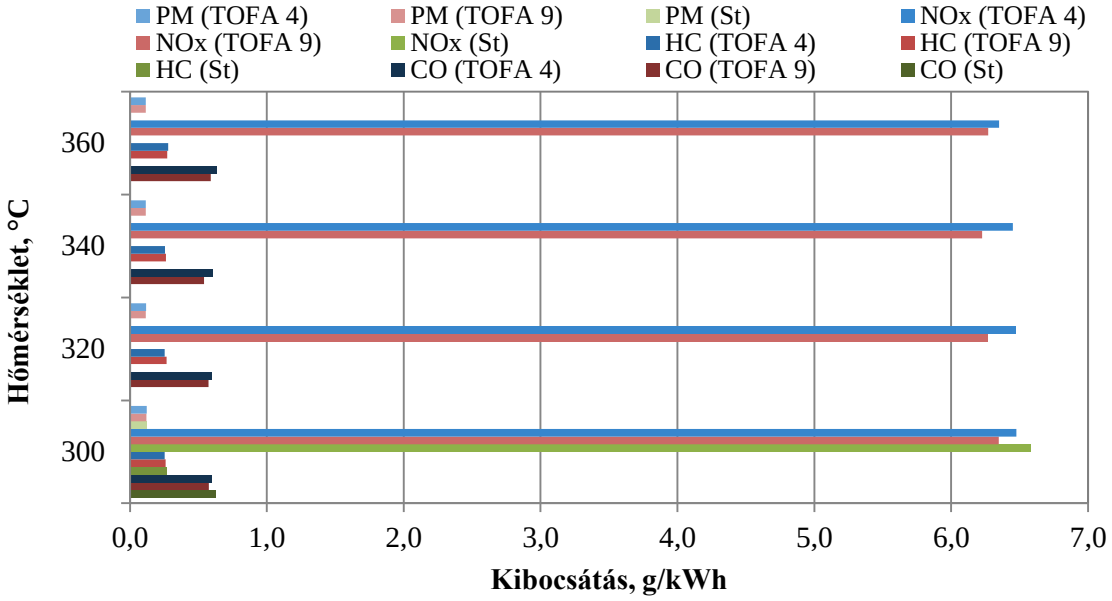
A cetánszám értékek ismeretében a TOFA 4 és TOFA 9 jelű alapanyagból előállított céltermékek esetén a 13. mellékletben bemutatott számítási módszer [4] segítségével megbecsültem a különböző károsanyag komponensek, illetve csoportjaik kibocsátásának értékeit. Az összehasonlíthatóság érdekében egy szabványos dízelgázolaj esetén (St) is megadtam ezeket az értékeket. A könnyű Diesel-motoros járművek esetén kapott értékeket a 90. ábra, a nehéz Diesel-motoros gépjárművek esetén kapott értékeket a 91. ábra szemlélteti. Az alapanyagelegyek alternatív komponens tartalmának növelése csökkentette a céltermékek károsanyag-kibocsátását mind a könnyű, mind a nehéz Diesel-motoros gépjárművek esetén. Ez az előzőekben bemutatott tulajdonságok eredő hatása. A legnagyobb különbség a könnyű Diesel-motoros járművek NO_x kibocsátása esetén látható, ami akár 18%-kal, a részecske- és az elégetlen szénhidrogén-kibocsátás pedig 12%-kal, csökkenhet az alternatív komponensekből keletkező termékek hatására.

Valamennyi céltermékek kenőképessége a szabványban előírt legfeljebb 460 µm előírást teljesítette; a műveleti hőmérséklet növelésével, azaz a céltermékek kén-, nitrogén- és többgyűrűs aromástartalmának csökkenésével nőtt a kopásnyom átmérője, az alapanyagok alternatív komponens tartalmának növelésével pedig csökkent (47. melléklet).



90. Ábra

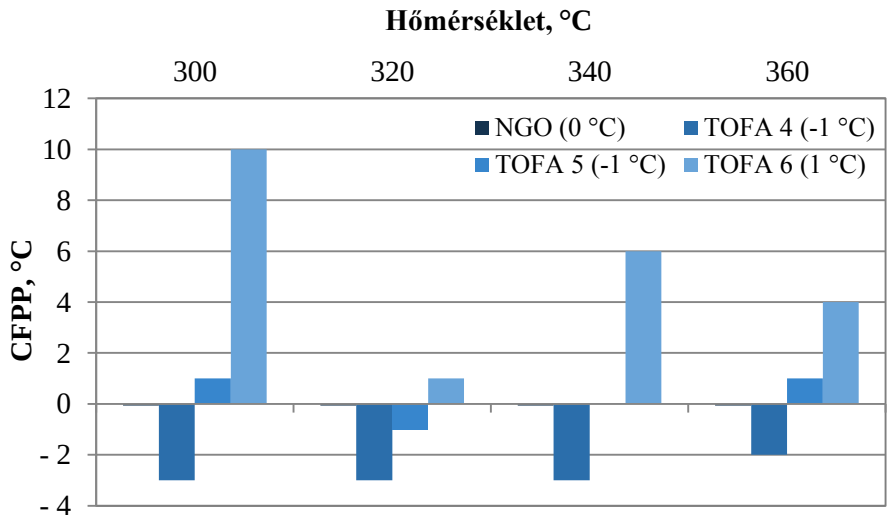
A TOFA 4 és TOFA 9 alapanyagokból előállított céltermékek számított károsanyag-kibocsátás értékei a hőmérséklet függvényében könnyű Diesel-motoros gépjárművek esetén (3,0 h^{-1}, 50 bar, 600 Nm^3/m^3)



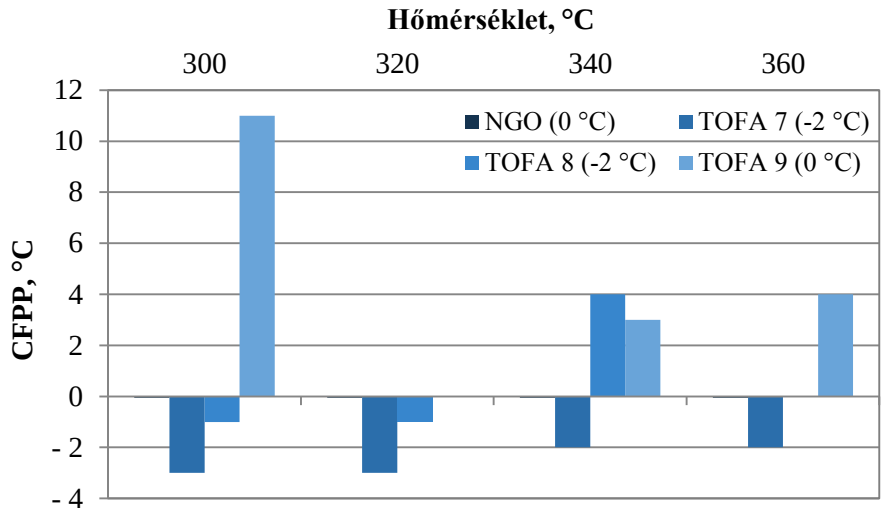
91. Ábra

A TOFA 4 és TOFA 9 alapanyagokból előállított céltermékek számított károsanyag-kibocsátás értékei a hőmérséklet függvényében nehéz Diesel-motoros gépjárművek esetén (3,0 h^{-1}, 50 bar, 600 Nm^3/m^3)

A céltermékek hidegszűrhetőségi határhőmérséklet értékei -4 és 16 °C között változtak (92. és 93. ábra). Az alapanyagok összetétele nagymértékben befolyásolta ezeket a tulajdonságokat. A két alternatív komponenstartalom növelésének hatására a CFPP értéke kisebb mértékben nőtt, mint a csak zsírsav hulladékot tartalmazók esetén (48. melléklet).



92. Ábra
Céltermékek hidegszűrhetőségi határhőmérsékletének alakulása a hőmérséklet és az alapanyag összetétel függvényében (2,0 h^{-1}, 50 bar, 600 Nm^3/m^3)



93. Ábra
Céltermékek hidegszűrhetőségi határhőmérsékletének alakulása a hőmérséklet és az alapanyag összetétel függvényében (2,0 h^{-1}, 50 bar, 600 Nm^3/m^3)

A legjobb minőségű céltermékет a kedvező műveleti paraméterek (360 °C, 1,0 h^{-1}, 50 bar, 600 Nm^3/m^3) alkalmazása mellett a TOFA 4 jelű alapanyagból kaptam. A céltermék kéntartalma 9 mg/kg, az aromás tartalma 21,9%, a többgyűrűs aromástartalma pedig 1,7% volt. A céltermék hidegszűrhetőségi határhőmérséklet értéke -2 °C volt. Tehát önmagában felhasználható Diesel-motorok hajtóanyagaként

Összefoglalva arra következtettem, hogy a zsírsavtartalmú hulladék és a krakkfrakció együttes bekeverése az alapanyagba kedvezőbb hatással volt a céltermékek hozamára és minőségi jellemzőire, mint a csak zsírsavtartalmú hulladékot tartalmazó frakcióé, de kedvezőtlenebb volt, mint a csak krakkfrakcióé.

Összefoglalás

A dolgozatom irodalmi részében összefoglaltam a hagyományos dízelgázolajok iránti mennyiségi és minőségi igényeket, valamint azok várható alakulását. Ismertettem a dízelgázolajokban előforduló komponensek molekulaszerkezetének hatását a Diesel-motorok működésére. Röviden áttekintettem a keverőkomponensek főbb minőségjavítási lehetőségeit, kiemelten a heteroatomok eltávolítására és aromás vegyületek telítésére szolgáló hidrogénezést. Bemutattam a dízelgázolajok keverőkomponenseként felhasználható alternatív motorhajtóanyagok csoportosítását, és az alternatív gázolaj keverőkomponensekkel szemben támasztott főbb igényeket. Összefoglaltam a hulladék poliolefinek termikus krakkolásával előállítható középfrakció (szénhidrogén elegy) felhasználhatóságával és hidrogénező minőségjavításával, valamint a nagy zsírsavtartalmú hulladék gázolaj keverőkomponenssé történő átalakításának lehetőségeivel foglalkozó szakirodalmi közlemények ismeretanyagát, és azt kritikailag értékeltem. Megállapítottam, hogy jelenleg ezen hulladék alapanyagokból – mennyiségük miatt – elsősorban finomítatlan gázolajfrakciókkal történő együttes hidrogénezéssel célszerű alternatív keverőkomponens-tartalmú dízelgázolajokat előállítani. Ezen a tématerületen azonban csak kisszámú közlemény áll rendelkezésre, az egyes komponensek kölcsönhatásáról a hidrogénezés körülményei között hiányosak az információk.

Az előzőek értelmében a kutatómunka során fő célkitűzésem volt nagy zsírsavtartalmú hulladék és/vagy hulladék poliolefinek termikus krakkolásából származó frakció átalakítása dízelgázolaj keverőkomponenssé. Az alternatív komponensek és nagy kéntartalmú, kőolaj eredetű gázolajfrakciók felhasználásával alternatív komponens-tartalmú dízelgázolajok/keverőkomponensek előállíthatóságának vizsgálatát kereskedelmi, NiMo/Al_2O_3-P katalizátoron végeztük. Célom volt továbbá az alapanyag összetétel, azaz az egyes frakciókban lévő vegyületcsoportok kölcsönhatásának vizsgálata a két- és háromkomponensű alapanyagelegyek hidrogénező reakciójakor, továbbá az előzőek és a műveleti paraméterek hatásának tanulmányozása a céltermékek főbb minőségi jellemzőire és alkalmazástechnikai tulajdonságaira.

A céltermékek hozama az elméleti hozamot minden esetben 95%-nál nagyobb mértékben közelítette meg. A polipropilén termikus krakkolásával előállított középfrakció (5, 10, 20, 30%) és finomítatlan könnyűgázolaj frakció együttes katalitikus hidrogénezése során megállapítottam, hogy a krakkfrakció bekeverése kedvezően befolyásolta a

céltermékek minőségét a hagyományos, kőolajeredetű frakcióból nyertekéhez képest. A krakkfrakció bekeverési arányának növelésével csökkent céltermékek a kéntartalma és aromástartalma. Nagyobb lett a céltermékek hidrogéntartalma, cetánindexe és a CFPP. Ennek oka a krakkfrakcióból keletkező C_{14}-C_{21} izoparaffinok arányának növekedése a céltermékben. Összességében a krakkfrakció bekeverése kedvező hatású volt, kiváló minőségű, nagy hidrogéntartalmú keverőkomponenseket lehet előállítani könnyűgázolajjal alkotott elegyeiből.

A krakkfrakció önmagában történő hidrogénezésével kis sűrűségű (0,7924 g/cm^3), de jó minőségű (2 mg/kg kéntartalom, < 1,0 % összes aromástartalom, -17 °C CFPP) céltermékek állíthatóak elő, azonban a hőfejlődés miatt számolni kell a reaktor hőmérsékletének emelkedésével.

A polipropilén termikus krakkolásával előállított középfrakció (5, 10, 20, 30%) és finomítatlan nehézgázolaj frakció együttes katalitikus hidrogénezésekor a krakkfrakció bekeverésének hatása a céltermékek minőségére hasonló volt a könnyűgázolajjal alkotott elegyeknél tapasztaltakhoz. A krakkfrakció egyedül a nitrogéneltávolító reakciókat befolyásolta kedvezőtlenül, főleg alacsony hőmérsékleten. A bekeverési arány növelésével csökkent a nitrogéneltávolítás hatásfoka.

Összességében megállapítottam, hogy a nagy kéntartalmú gázolajokkal történő együttes hidrogénezés kedvező megoldás lehet a hulladék polipropilén termikus krakkolásából származó, nagy olefintartalmú frakció jó minőségű dízelgázolaj keverőkomponenssé való átalakítására. A PPGO bekeverése az alapanyagba kedvező hatással volt a céltermékek alkalmazástechnikai tulajdonságaira mindkét gázolajjal alkotott alapanyagelegyek esetén. A gázolajfrakciók minősége nem befolyásolta az olefintelítő reakciók lejátszódását, azok minden vizsgált esetben teljes mértékben végbementek.

A nagy zsírsavtartalmú hulladék (10, 20, 30%) és finomítatlan könnyűgázolaj frakció együttes katalitikus hidrogénezése során nyert eredmények alapján arra következtettem, hogy a zsírsavtartalmú hulladék alapanyagba való bekeverése kedvezőtlenül befolyásolta a hagyományos, kőolajeredetű gázolajfrakció vegyületeinek hidrogénező reakcióit. A GC elemzés alapján az oxigéneltávolító reakciók minden esetben gyakorlatilag teljes mértékben végbementek. A zsírsavtartalmú hulladék bekeverési arányának növelésével csökkent a kéneltávolítás és a többgyűrűs aromástelítés hatásfoka. Bár a céltermékek CFPP értékei nőttek, a zsírsavfrakció hatása a céltermékek más tulajdonságaira kedvező volt. Nőttek a cetánindex értékek is, a keletkező C_{17}-C_{18} n-paraffin vegyületek hatására. A

zsírsavtartalmú hulladék bekeverése a gázolaj alapanyagba kedvezőtlenebb a céltermékek minőségére, mint a PPGO-frakcióé, de így is kiváló minőségű gázolaj keverőkomponenst lehet előállítani.

A nagy zsírsavtartalmú hulladék (10, 20, 30%) és finomítatlan nehézgázolaj frakció együttes katalitikus hidrogénezése során megállapítottam, hogy a zsírsavtartalmú hulladék bekeverése kedvezőtlenül befolyásolta ugyan a hagyományos, kőolajeredetű komponens hidrogénező reakcióit, de a zsírsav kedvezőtlen hatása kisebb mértékű volt az eleve rosszabb minőségű nehézgázolajat tartalmazó alapanyagelegyek esetén, mint a könnyűgázolajat tartalmazóknál. A céltermékek savszáma alapján megállapítottam továbbá, hogy a gázolajfrakció minősége befolyásolta a zsírsavak oxigéneltávolító reakcióit. A nagyobb mennyiségben jelenlévő és nehezebben kénteleníthető kénvegyületeket és nitrogénvegyületeket tartalmazó, nagyobb többgyűrűs aromástartalmú nehézgázolaj frakció esetén nagyobb volt a céltermékek savszáma (0,95 → 3,05 mg KOH/g; 300 °C, 3,0 h^{-1}), mint a könnyűgázolaj esetén. A zsírsavtartalmú hulladék bekeverése az alapanyagba ebben az esetben is kedvezőtlenebb hatású volt, mint a PPGO-frakcióé.

A hulladék polipropilén termikus krakkfrakciója (10, 20%), zsírsavtartalmú hulladék (10, 20, 30%) és finomítatlan nehézgázolaj frakció háromkomponensű elegyeinek katalitikus hidrogénezésekor megállapítottam, hogy a céltermékek hozama nagyobb volt a csak zsírsavtartalmú hulladékot, de kisebb volt a csak krakkfrakciót tartalmazó elegyekhez képest, és nőtt a krakkfrakció részarányának, de csökkent a zsírsavtartalmú hulladék részarányának növelésével.

Az olefintelítés minden esetben teljes mértékben végbement, de az oxigéneltávolítás hatásfokát csökkentette a krakkfrakció 20%-ban történő bekeverése, nőtt a céltermékek savszáma. Az alapanyagok alternatív komponens tartalmának növelésével csökkent a heteroatom-eltávolító és aromástelítő reakciók hatékonysága is. Az előállított céltermékek alkalmazástechnikai tulajdonságaira kedvező hatással volt az alternatív komponens-tartalom növelése, mert molekulaszerkezetében nagy hidrogéntartalmú paraffinok keletkeztek. (Ezek minőségi jellemzői lényegesen jobbak, mint a csak kőolajeredetű gázolajfrakciók hidrogénezésekor nyerteké.) Nőtt a céltermékek cetánindexe és cetánszáma, valamint kisebb mértékű a felhasználásukból adódó károsanyag-kibocsátás.

A szakirodalmi közlemények alapján feltárt kutatási hiányhelyek alapján meghatároztam, milyen kutatási tevékenység szükséges poliolefinek termikus

krakkfrakciójából és nagy zsírsavtartalmú hulladékból ipari méretben is megvalósítható, jó minőségű alternatív keverőkomponenseket tartalmazó dízelgázolaj előállítására. A kísérleti tevékenység eredményei alapján meghatároztam olyan műveleti paraméterkombinációt mindkét alternatív alapanyag komponens esetén (10% alternatív komponens-tartalmú alapanyag, 340 – 380 °C, 50 bar, 1,0 h^{-1}, 600 Nm^3/m^3 H_2/alapanyag arány), amelynél mindkét finomítatlan gázolajjal történő együttes hidrogénezéssel jó minőségű, alternatív komponens-tartalmú dízelgázolaj keverőkomponenst lehet előállítani. A bemutatott eredmények alapján az alternatív komponensek minőségjavítása integrálható egy már meglévő kőolajfinomítói gázolaj kéntelenítő üzembe. A bemutatott katalitikus átalakítással csökkentett károsanyag-kibocsátású dízelgázolajok állíthatóak elő részben alternatív (hulladék eredetű) alapanyag összetevők felhasználásával.

Veszprém, 2019. április 2.

Új tudományos eredmények

1. A kísérleti eredmények alapján megállapítottam, hogy hulladék polipropilénből kapott nagy olefintartalmú krakkfrakció (C_{14}-C_{21}) teljes mértékben dízelgázolaj keverő-komponenssé alakítható finomítatlan gázolajokkal történő együttes katalitikus hidrogénezéssel; az olefinek telítése minden vizsgált esetben teljes mértékű volt. (A céltermékek hozama az elméleti hozamot minden esetben 95%-nál nagyobb mértékben közelítette meg.)
   a. Felismertem, hogy a hulladék polipropilén krakkfrakció és könnyűgázolaj elegy együttes hidrogénezésével a dízelgázolaj szabványnak (MSZ EN 590:2017, mérsékelt égövi téli) megfelelő minőségű motorhajtóanyag állítható elő (30% krakkfrakció, 320 °C, 3,0 h^{-1}, 50 bar, 400 Nm^3/m^3).
   b. A kísérleti eredmények alapján meghatároztam olyan kedvező műveleti feltételeket (20% krakkfrakció, 340 °C, 1,0 h^{-1}, 400 Nm^3/m^3, 50 bar), amely mellett a hulladék polipropilén termikus krakkolásával előállított krakkfrakció és nehézgázolaj együttes katalitikus átalakítása során az előállított céltermék megfelelt az érvényes dízelgázolaj szabvány mérsékelt égövi nyári minőségi előírásainak.
   c. Megállapítottam, hogy a krakkfrakció alapanyagba való bekeverési arányának növelésével csökkent a céltermékek kén-, összes aromás- és többgyűrűs aromás-tartalma. Ugyanakkor nőtt a céltermékek hidrogéntartalma és cetánindexe a hidrogénezési reakciók eredményeként, főleg a krakkfrakcióból keletkező telített szénhidrogének arányának növekedése miatt.
2. Megállapítottam, hogy a zsírsavtartalmú hulladék és finomítatlan gázolajfrakciók együttes katalitikus hidrogénezése során az alternatív alapanyag alkotóból dízelgázolaj komponensek keletkeznek a kedvező műveleti feltételek mellett.
   a. A kísérleti eredmények alapján meghatározott kedvező műveleti paraméter-kombináció alkalmazásával (360 °C, 1,0 h^{-1}, 600 Nm^3/m^3, 50 bar) 10% zsírsavtartalmú hulladék és könnyűgázolaj együttes hidrogénezésével előállított céltermék megfelelt a dízelgázolaj szabvány mérsékelt égövi téli minőségi előírásainak.
   b. Meghatároztam olyan műveleti feltételeket (10% zsírsavtartalmú hulladék, 380 °C, 1,0 h^{-1}, 600 Nm^3/m^3, 50 bar), amelyek mellett a zsírsavtartalmú hulladék és finomítatlan nehézgázolaj frakció együttes katalitikus hidrogénezése során a

dízelgázolaj szabványnak megfelelő (mérsékelt égövi nyári minőségű) céltermék állítható elő.

c. A zsírsavtartalmú hulladék bekeverése az alapanyagba kedvezőtlenül befolyásolta a finomítatlan gázolaj minőségét javító hidrogénező reakciókat a vizsgált műveleti paramétertartományban. Ennek oka a zsírsavak kettőskötéseit telítő és az oxigénatomot eltávolító reakciók, amelyek csökkentették a katalitikusan aktív helyek hozzáférhetőségét és a hidrogénfelesleget a rendszerben. A zsírsavtartalmú hulladék bekeverési arányának növelésével kisebb lett a kéneltávolítás és az aromástelítés hatásfoka. A céltermékek hidegszűrhetőségi határhőmérséklete, hidrogéntartalma és cetánindexe nőtt a telítettebb szénhidrogének keletkezése miatt. Ehhez jelentős mértékben hozzájárultak a zsírsavakból keletkező C_{17}-C_{18} n-paraffinok is.

3. Megállapítottam, a hulladék polipropilén termikus krakkolásával előállított frakció, a zsírsavtartalmú hulladék és a finomítatlan nehézgázolaj frakció elegyeinek katalitikus hidrogénezése során, hogy ilyen alapanyag összetételben is dízelgázolaj keverőkomponenssé alakíthatóak (kedvező feltételek: 10% zsírsavtartalmú hulladék, 10% krakkfrakció, 360 °C, 1,0 h^{-1}, 600 Nm^3/m^3, 50 bar; mérsékelt égövi nyári minőség).

   a. Az előállított céltermékek alkalmazástechnikai tulajdonságai kedvező irányban változtak az alternatív komponens-tartalom növelésével (∑20% → ∑50%), mert mind a két hulladék eredetű alapanyag alkotóból molekulaszerkezetében nagy hidrogéntartalmú paraffinok keletkeztek (cetánindex: 55,7 → 61,5 és származtatott cetánszám: 54,6 → 66,9; 340 °C, 3,0 h^{-1}).

   b. Emissziót becslő számítások alapján arra következtettem, hogy könnyű Diesel-motoros járművek esetén a részecske- és az elégetlen szénhidrogén-kibocsátás 12%-kal, az NOx-kibocsátás akár 18%-kal is csökkenhet a jelenleg forgalmazott dízelgázolajéhoz képest.

4. Megállapítottam, hogy a zsírsavtartalmú hulladék alapanyagba való bekeverése kedvezőtlenebb volt a céltermékek hozamára és hidegszűrhetőségi határhőmérsékletére, mint a hulladék polipropilén termikus krakkolásából származó frakcióé. Ennek okai a zsírsavak hidrogénezésekor keletkező melléktermékek, illetőleg a képződő n-paraffinok magas fagyáspontja, továbbá a krakkfrakció izoparafinokká való hidrogénezése, ami csak kismértékben befolyásolja a fagyáspontot.

New scientific results

1. Based on the experimental results, I have found that the fraction from thermal cracking of waste polypropylene (C_{14}-C_{21}) can be fully converted into diesel fuel blending component by catalytic co-hydrogenation with unrefined gas oils; the saturation of olefins was full in every examined case [2]. (The yield of the target products approached more than 95% of the theoretical yield in each case.)

   a. I have recognized that during the co-hydrogenation of polypropylene cracked fraction and light gas oil a target product meeting the requirement of the diesel fuel standard (EN 590:2017, winter grade) was produced (30% cracking fraction, 320 °C, 3.0 h^{-1}, 400 Nm^3/m^3, 50 bar) [1].

   b. Based on the experimental results, I have determined favourable parameter conditions (20% cracking fraction, 340 °C, 1.0 h^{-1}, 400 Nm^3/m^3, 50 bar) under which a target product obtained meeting the requirement of the diesel fuel standard (summer grade) during the catalytic conversion of cracked fraction produced with the thermal cracking of waste polypropylene and unrefined heavy gas oil fraction [5].

   c. I have found that by increasing the blending ratio of the polypropylene cracked fraction the sulphur content, total and polycyclic aromatic content of the target products decreased. The hydrogen content, cetane index of the target products increased. This is due to the hydrogenation reactions and mainly the increase in the proportion of saturated hydrocarbons produced from the polypropylene cracked fraction [2].

2. I have concluded that during the catalytic co-hydrogenation of fatty acid containing waste and unrefined gas oil fractions diesel components obtained from the alternative feedstock component under favourable operating conditions [4].

   a. The target product obtained from the co-hydrogenation of 10% fatty acid waste and light gas oil met the winter grade requirement of the diesel standard with the application of favourable combination of operating parameters determined from the experimental results (360 °C, 1.0 h^{-1}, 600 Nm^3/m^3, 50 bar) [3].

   b. I have determined parameter conditions (10% fatty acid waste, 380 °C, 1.0 h^{-1}, 600 Nm^3/m^3, 50 bar) under which a target product obtained meeting the requirement

of the diesel fuel standard (summer grade) during the catalytic conversion of fatty acid waste and unrefined heavy gas oil fraction [4].

c. The blending of the fatty acid waste was unfavourable for the quality improving reactions of unrefined gas oils in the examined process parameter range. The reason for this is that saturation and oxygen removal reactions of fatty acids occurred and decreased the availability of catalytically active sites and excess hydrogen. By increasing the blending ratio of the waste fatty acid fraction the efficiency of sulphur removal and aromatic saturation decreased. The cold filter plugging point and cetane index of the target products increased due to the produced more saturated hydrocarbons. The C_{17}-C_{18} n-paraffin compounds produced from the fatty acids have made a significant contribution to this, too [4].

3. I have concluded that during the co-hydrogenation of fraction from thermal cracking of waste polypropylene, fatty acid waste and unrefined heavy gas oil, diesel fuel blending components can be produced in such a feedstock composition also (favourable combination of operating conditions: 10% fatty acid waste, 10% cracking fraction, 360 °C, 1.0 h^{-1}, 600 Nm^3/m^3, 50 bar; summer grade quality).

   a. By increasing the alternative component ratio (∑20% → ∑50%), the performance properties of the obtained target products changed in a favourable direction, because paraffins with high hydrogen content in their molecular structure were produced from both waste feeds (cetane index: 55.8 → 61.5 and derived cetane number: 54.6 → 66.9; 340 °C, 3.0 h^{-1}).

   b. Based on emission estimation calculations, the particulate matter and hydrocarbon emission can be decreased by 12% and the NO_x emission can be decreased by 18% during their use in light diesel vehicles comparing to currently marketed diesel fuels.

4. I have found that blending of fatty acid containing waste into the feedstock was less favourable to the yield and cold filter plugging point of the target products than the blending of the fraction from thermal cracking of polypropylene. This is caused by the by-products obtained from the fatty acid hydrogenation and the high freezing point of obtaining n-paraffins, furthermore the hydrogenation of the cracked fraction into isoparaffins which only slightly affects the freezing point.

Irodalomjegyzék

1. Organization of the Petroleum Exporting Countries – „2017 OPEC World Oil Outlook”, október 2017, http://www.opec.org. (megtekintés dátuma: 2018. november 19.)
2. International Energy Agency – „Oil Market Report”, 2017, https://www.iea.org/oilmarketreport/reports (megtekintés dátuma: 2018. március 22.)
3. STRATAS advisors – „Global Refining Outlook: 2016-2035”, 2016. március 10. (letöltés dátuma: 2018. március 05.)
4. Hancsók, J.: „Korszerű motor és sugárhajtómű üzemanyagok II. Dízelgázolajok”, Pannon Egyetem Kiadó, Veszprém (ISBN 978 963 396 041 7), 654 oldal, 2016
5. Srivastava, S. P., Hancsók, J.: „Fuels and Fuel-Additives”, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, (ISBN: 978-0-470-90186-1), 376 oldal, 2014
6. European Automobile Manufacturers Association: „Worldwide Fuel Charter”, Fifth Edition (2013), 2013
7. Chevron, Global Marketing: „Diesel Fuels Technical Review”, Freighttiner, 2007
8. Hellier, P., Talibi, M., Eveleigh, A., Ladommatos, N.: „An overview of the effects of fuel molecular structure on the combustion and emissions characteristics of compression ignition engines”, Proc IMechE Part D: Journal of Automobile Engineering, 2018, 232(1), 90-105.
9. Yanowitz, J., Ratcliff, M.A., McCormick, R.L., Taylor, J.D., Murphy, M.J.: „Compendium of experimental cetane numbers”, Technical Report NREL/TP-5400-67585, National Renewable Energy Laboratory, Golden, Colorado, USA, 2017
10. Talibi, M., Hellier, P., Ladommatos, N.: „Impact of increasing methyl branches in aromatic hydrocarbons on diesel engine combustion and emissions”, Fuel, 2018, 216, 579-588.
11. Ladommatos, N., Rubenstein, P., Bennett, P.: „Some effects of molecular structure of single hydrocarbons on sooting tendency”, Fuel, 1996, 75(2), 114-124.
12. Akihama, K., Takatori, Y., Nakakita, K.: „Effect of Hydrocarbon Molecular Structure on Diesel Exhaust Emissions”, R&D Review of Toyota CRDL, 2002, 37, 3, 46-52.
13. Meyers, R.A.: „Handbook of petroleum refining processes”, McGraw-Hill, New York, 2003
14. McKetta, J.J.: „Petroleum Processing Handbook”, Marcel Dekker, New York, 1992
15. Speight, J.G.: „The Chemistry and Technology of Petroleum 5th ed.”, Marcel Dekker, New York, 2014
16. Varga, Z., Hancsók, J., Nagy, G., Pölczmann, Gy., Kalló, D.: „Upgrading of gas oils: the HDS kinetics of dibenzotiophene and its derivatives in real gas oil”, Topics in Catalysis, 2007, 45, 1-4, 203-206.
17. Knudsen, K.G., Cooper, B.H., Topsøe, H.: „Catalyst and process technologies for ultra low sulfur diesel”, Applied Catalysis A: General, 1999, 189, 205-215.
18. Nørskov, J.K., Clausen, B.S., Topsøe, H.: „Understanding the trends in the hydrodesulfurization activity of the transition metal sulfides”, Catalysis Letters, 1992, 13, 1-8.

19. Nagy, G., Pölczmann, Gy., Kalló, D., Hancsók, J.: „Investigation of hydrodearomatization of gas oils on noble metal/support catalysts”, Chemical Engineering Journal, 2009, 154, 307-314.
20. Furimsky, E.: „Hydrodenitrogenation of petroleum”, Catalysis Reviews, 2005, 47, 297-489.
21. Laredo, S., De Los Reyes, J.H., Luis Cano, J.D., Jesús Castillo, J.M.: „Inhibition effects of nitrogen compounds on the hydrodesulfurization of dibenzothiophene”, Applied Catalysis A, 2001, 207, 103-112.
22. Kwak, C., Lee, J.J., Bae, J.S., Moon, S.H.: „Poisoning effect of nitrogen compounds on the performance of $CoMoS/Al_2O_3$ catalyst in the hydrodesulfurization of dibenzothiophene, 4-methyldibenzothiophene, and 4,6-dimethyldibenzothiophene”, Applied Catalysis B: Environmental, 2001, 35, 59-68.
23. Zeuthen, P., Knudsen, K.G., Whitehurst, D.D.: „Organic nitrogen compounds in gas oil blends, their hydrotreated products and the importance to hydrotreatment”, Catalysis Today, 2001, 65, 2-4, 307-314.
24. Varga, Z., Hancsók, J., Molnár, I.: „Kis heteroatomtartalmú dízelgázolajok előállítása II. Nitrogénmentesítés”, MOL Szakmai Tudományos Közlemények, 2003, (1), 27-37.
25. Jian, M., Prins, R.: „Kinetic Study of the HDN of Quinoline over $NiMo(P)/Al_2O_3$ Catalysts”, in Prasada Rao, T.S.R., Murali Dhar, G.: „Recent Advances in Basic and Applied Aspects of Industrial Catalysis Studies in Surface Science and Catalysis”, 1998, 113, 9., 111-123., Elsevier Science B.V.
26. Hancsók, J., Varga, Z.: „Investigation of the production of gas oil of low aromatic content”, Hungarian Journal of Industrial Chemistry, 2002, 30, 4, 177-180.
27. Nagy, G., Hancsók, J., Varga, Z., Pölczmann, Gy.: „Környezetbarát dízelgázolajok előállítása II., Gázolajpárlatok aromástartalmának csökkentése”, Magyar Kémikusok Lapja, 2006, 61(1), 16-22.
28. Nagy, G., Pölczmann, Gy., Varga, Z., Hancsók, J.: „Gázolajpárlatok aromástartalmának csökkentési lehetőségei I.”, MOL Szakmai Tudományos Közlemények, 2007, 1, 79-97.
29. Hancsók, J., Nagy, G., Kasza, T.: „Gázolajpárlatok aromástartalmának csökkentési lehetőségei II. Termodinamikai és kinetikai jellemzők”, MOL Szakmai Tudományos Közlemények, 2007, (2), 164-181.
30. Aubert, C., Durand, R., Geneste, P., Moreau, C.: „Factors affecting the hydrogenation of substituted benzenes and phenols over a sulfided $NiO-MoO_3/\gamma-Al_2O_3$ catalyst”, Journal of Catalysis, 1988, 112, 12-20.
31. Moreau, C., Aubert, C., Durand, R., Zmimita, N., Geneste, P.: „Structure-activity relationships in hydroprocessing of aromatic and heteroaromatic model compounds over sulphided $NiO-MoO_3/\gamma-Al_2O_3$ and $NiO-WO_3/\gamma-Al_2O_3$ catalysts; chemical evidence for the existence of two types of catalytic sites”, Catalysis Today, 1988, 4, 117-131.
32. Varga, Z., Hancsók, J.: „Deep hydrodesulphurisation of gas oils”, Petroleum &. Coal, 2003, 45, 3-4, 147-153.
33. Nagy, G., Hancsók, J., Varga, Z., Pölczmann, Gy., Kalló, D.: „Investigation of hydrodearomatization of prehydrogenated gas oil fractions on Pt-Pd/H-USY catalysts”, Topics in Catalysis., 2007, 45, 1-4, 195-201.

34. Nagy, G., Kasza, T., Tóth, Cs., Hancsók, J.: „Gázolajpárlatok aromástartalmának csökkentési lehetőségei III. Katalizátorok”, MOL Szakmai Tudományos Közlemények, 2008, (1), 102-113.
35. Nagy, G., Varga, Z., Kalló, D., Hancsók, J.: „Investigation of hydrogenation of aromatic hydrocarbons on Pt/Pd/USY catalyst”, Hungarian Journal of Industrial Chemistry, 2009, 37(2), 69-75.
36. Albemarle brochure: „Licensed technology to unlock your potential”, Catalyst Courier, 2005, Autumn 2005, 61, 4
37. Albemarle weboldal: „HDAr” http://www.albemarle.com/Products_and_services/Catalysts/HPC/Process_technology/HDAr/ (megtekintés dátuma 2018. március 30.)
38. Akzo Nobel weboldal: „CFI Process: Introduction” (megtekintés dátuma 2018. március 30.)
39. Refining 2000: „Hydrocarbon Process”, 2000, 79, 112.
40. DuPont company weboldal: „DuPont Acquires IsoTherming™ Hydroprocessing Technology for Refining with Less Environmental Impact” http://www.antecint.com/Clean_Technologies/en_US/news_events/article20070830.html (megtekintés dátuma 2018. március 30.)
41. Process Dynamics Inc. brochure: „Diesel IsoTherming Fact Sheet” (megtekintés dátuma 2018. március 30.)
42. DuPont company weboldal: „IsoTherming Hydroprocessing Technology” www2.dupont.com/sustainable-solutions/enus/dss/isotherming-hydroprocessing.html (megtekintés dátuma 2018. március 30.)
43. Exxon brochure: „Refining Technology”, 2018 https://www.exxonmobilchemical.com (megtekintés dátuma 2018. március 30.)
44. ExxonMobil Research and Engineering brochure: „GO-fining Hydroprocessing Technology” (megtekintés dátuma 2018. március 30.)
45. ExxonMobil Research and Engineering brochure: „HYDROFINING Hydroprocessing Technology” (megtekintés dátuma 2018. március 30.)
46. FRIPP company weboldal: „Introduction” http://www.fripp.com.cn/en-0101000000.htm (megtekintés dátuma 2018. március 30.)
47. FRIPP company weboldal: „FHI—Diesel hydroupgrading and isodewaxing” http://www.fripp.com.cn/en-0301030200.htm (megtekintés dátuma 2018. március 30.)
48. „Hydrocarbon Engineering”, 2005, 62.
49. Haldor Topsøe weboldal: „Distillate Desulphurization and Dearomatization” www.haldortopsoe.com/Technologies/RefiningIndustries/Distillate/main.htm (megtekintés dátuma 2018. március 30.)
50. Hydrocarbon Publishing Company: „Worldwide Refinery Processing Review”, 2014 third quarter, 2014
51. JGC company weboldal: „Gas Oil Ultra-Deep Desulfurization Process” http://www.jgc.co.jp/en/04tech/02oil/s-deep.html (megtekintés dátuma 2018. március 30.)

52. CB&I company weboldal: „Hydrotreaters and Hydrodesulfurization” http://www.cbi.com/services/hydrotreatershydrodesulfurization.aspx (megtekintés dátuma 2018. március 30.)
53. MOL brochure: „MOLDew – Process and Catalyst” (megtekintés dátuma 2018. március 30.)
54. Szikkti Ltd. weboldal: „DEW Dewaxing Hydrocrack Catalyst” (megtekintés dátuma 2018. március 30.)
55. Sinopec company weboldal: „Sinopec Research Institute of Petroleum Processing” http://english.sinopec.com/en-newsevent/ennews/print.html (megtekintés dátuma 2018. március 30.)
56. Hydrotreating. Shell company weboldal: http://www.shell.com/home/content/globalsolutions/refinery_chemical_licensing/refining_technology/hydrotreating (megtekintés dátuma 2018. március 30.)
57. Hydrocarbon Process: „Hydrotreating (Shell)” 2011 Refining Processes Handbook, https://www.shell.com/ (megtekintés dátuma 2018. március 30.)
58. Shell company weboldal: „Revamping a hydrotreating unit for improved hydrogenation of diesel”, http://www.shell.com/globalsolutions (megtekintés dátuma 2018. március 30.)
59. Lurgi weboldal: „Lurgi. Desulfurization and dearomatization of diesel: Unionfining/Unisar process” (megtekintés dátuma 2018. március 30.)
60. AZ EURÓPAI PARLAMENT ÉS A TANÁCS IRÁNYELVE a megújuló energiaforrásokból előállított energia használatának támogatásáról (Átdolgozás) Brüsszel, 2018.11.21., PE-CONS 48/18 2016/0382(COD)
61. Hancsók, J.: „Belsőégésű motorok korszerű, cseppfolyós üzemanyagai”, Mobilitás és Környezet – a Magyar Tudomány 2012. júliusi számának melléklete, 2012, 7, 161-175.
62. 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/Al_2O_3”, Microporous and Mesoporous Materials, 2007, 101(1-2), 148-152.
63. Beck, Á., Bubálik, M., Hancsók, J.: „Development of multifuctional detergent-dispersant additives based on fatty acid methyl ester for diesel and biodiesel fuel”, in Montero, G., Stoytcheva, M.: „Biodiesel quality, emission and by-products”, Intech, Rijeka, Horvátország, 2011, 153-170.
64. Pölczmann, Gy., Tóth, O., Beck, Á., Hancsók, J.: „Storage stability of gas oils containing waste originated biocomponent”, Periodica Polytechnica, 2014, 58(2), 157-163.
65. Pölczmann, Gy., Tóth, O., Beck, Á., Hancsók, J.: „Investigation of storage stability of diesel fuels containing biodiesel produced from waste cooking oil”, Journal of Cleaner Production, 111. A, 2016, 85-92.
66. Flach, B., Lieberz, S., Lappin, J., Bolla, S.: EU-28 - „EU Biofuels Annual 2018”, 2018. 03. 07.
67. Waste generation and landfilling indicators, http://ec.europa.eu/eurostat 2017. május (megtekintés dátuma: 2018. november 19.)
68. Plastics – the Facts 2017, „An analysis of European plastics production, demand and waste data”, 2017

69. Lopez, G., Artetxe, M., Amutio, M., Bilbao, J., Olazar. M.: „Thermochemical routes for the valorization of waste polyolefinic plastics to produce fuels and chemicals. A review", Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017, 73, 346-368.
70. Buekens, A.G., De Caevel, B., De Vos, M.: „Waste Plastics as a Source of Petrochemical Base Materials", Petrochemical Processes, 2000, 1, 91-98.
71. Wankhade, R.D., Bhattacharya, T.K.: „Pyrolysis oil an emerging alternate fuel for future (Review)", Journal of Pharmacogosy and Phytochemistry, 2017, 6(6), 239-243.
72. Demirbas, A.: „Pyrolysis of Municipal Plastic Wastes for Recovery of Gasoline-Range Hydrocarbons", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2004, 72, 97-102.
73. Mburu, J.N., Mwangi, P.N., Muthengia, J.W.: „Plastic Process Studies for Post Consumer Polyethylene Waste Conversion and Upgrading of the Pyrolysis Oil", International Journal of Science and Research, 2016, 5, 3, 101-105.
74. Yan, G., Jing, X., Wen, H., Xiang, S.: „Thermal Cracking of Virgin and Waste Plastics of PP and LDPE in a Semibatch Reactor under Atmospheric Pressure", Energy & Fuels, 2015, 29, 2289-2298.
75. Kassargy, C., Awad, S., Burnens, G., Kahine, K., Tazerout, M.: „Experimental study of catalytic pyrolysis of polyethylene and polypropylene over USY zeolite ad separation to gasoline and diesel-like fuels", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2017, 127, 31-37.
76. Owusu, P.A., Banadda, N., Zziwa, A., Seay, J., Kiggundu, N.: „Reverse engineering of plastic waste into useful fuel products", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2018, 130, 285-293.
77. Abbas-Abadi, M.S., Haghighi, M.N., Yeganeh, H., McDonald, A.G.: „Evaluation of pyrolysis parameters on polypropylene degradation products", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2014, 109, 272-277.
78. Figva, A., Dimitriou, I.: „Pyrolysis of plastic waste for production of heavy fuel substitute: A techno-economic assessment", Energy, 2018, 149, 865-874.
79. Odjo, A.O., García, A.N., Marcilla, A.: „Conversion of low density polyethylene into fuel through co-processing with vacuum gas oil in a fluid catalytic cracking riser reactor", Fuel Processing Technology, 2013, 113, 130-140.
80. Anup, T.J., Vilas, W.: „Waste Plastic Pyrolysis Oil as Alternative For SI and CI Engines", International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology, 2014, 3, 7, 14680-14687.
81. Lee, S., Yoshida, K., Yoshikawa, K.: „Application of Waste Plastic Pyrolysis Oil in a Direct Injection Diesel Engine: For a Small Scale Non-Grid Electrification", Energy and Environment Research, 2015, 5, 1, 18-32.
82. Kalargaris, I., Tian, G., Gu, S.: „The utilisation of oils produces from plastic waste at different pyrolysis temperature in a DI diesel engine", Energy, 2017, 131, 179-185.
83. Kalargaris, I., Tian, G., Gu, S.: „Combustion, performance and emission analysis of a DI diesel engine using plastic pyrolysis oil", Fuel Processing Technology, 2017, 157, 108-115.

84. Kalargaris, I., Tian, G., Gu, S.: „Experimental characterisation of a diesel engine running on polypropylene oils produced at different pyrolysis temperatures”, Fuel, 2018, 211, 797-803.
85. Kalargaris, I., Tian, G., Gu, S.: „Investigation on the long-term effects of plastic pyrolysis oil usage in a diesel engine”, Energy Procedia, 2017, 149, 49-54.
86. Mangesh, V.L., Padmanabhan, S., Ganesan, S., PrabhudevRahul, D., Reddy, T.D.K.: „Prospects of pyrolysis oil from plastic waste as fuel for diesel engines: A review”, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 2017, 197, 012027, 1-5.
87. Tóth, O., Holló, A., Hancsók, J.: „Quality Improvement of Middle Distillates from Thermal Decomposition of Waste Polypropylene”, Chemical Engineering Transactions, 2016, 52, 931-936.
88. Tóth, O., Visnyei, O., Holló, A., Hancsók, J.: „Gas Oil Blending Component Production from Waste Polyolefin Originated and Crude Oil Based Gas Oil Fractions”, 11th International Colloquium on Fuels, 2017, Technische Akademie Esslingen, Ostfildern (Germany), 2017. június 27-29., in Proceeding [Schubert, N. (editor)], 171-177.
89. Tóth, O., Holló, A., Hancsók, J.: „Catalytic quality improvement of waste polyolefin originated fractions”, Catalysis for Sustainable Energy, 2018, 5, 12-18.
90. Khan, M.Z.H., Sultana, M., Al-Mamun, M.R., Hasan, M.R.: „Pyrolytic Waste Plastic Oil and Its Diesel Blend: Fuel Characterization”, Journal of Environmental and Public Health, 2016, Article ID 7869080, 1-6.
91. Walendziewski, J.: „Continuous flow cracking of waste plastics”, Fuel Processing Technology, 2005, 86, 1265-1278.
92. Mlynková, B., Bajus, M., Hájeková, E., Kostrab, G., Mravec, D.: „Fuels obtained by thermal cracking of individual and mixed polymers”, Chemical Papers, 2010, 64(1), 15-24.
93. Bezergianni, S., Dimitriadis, A., Faussone, G-C., Karonis, D.: „Alternative Diesel from Waste Plastics”, Energies, 2017, 10, 1750, 1-12.
94. Faussone, G.C.: „Transportation fuel from plastic: Two cases of study”, Waste Management, 2018, 73, 416-423.
95. Lou, Y., He, P., Zhao, L., Song, H.: „Highly selective olefin hydrogenation: Refinery oil upgrading over bifunctional PdO_x/H-ZSM-5 catalyst”, Catalysis Communications, 2016, 87, 66-69.
96. Elvers, B.: „Ullmann's Encyclopaedia of Industrial Chemistry: 7th Edition in Print”, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA., ISBN: 9783527303854, 2011
97. Jones, D.S.J., Pujadó, P.R.: „Handbook of Petroleum Processing”, Springer Science & Business Media, ISBN: 1402028202, 2006
98. Vollhardt, K.P.C., Schore, E.N.: „Organic Chemistry: Structure and Function”, New York: W.H. Freeman and Company, ISBN-13: 978-1-4292-0494-1, 2007
99. Olah, G.A., Molnár, Á.: „Hydrocarbon Chemistry”, John Wiley & Sons, ISBN: 0471461385, 2003
100. Leach, B.: „Applied Industrial Catalysis”, Elsevier, ISBN: 0323156339, 2012

101. Masson, J-P., Bahsoun, A.A., Youinou, M-T., Osborn, J.A.: „‘A rendezvous with an old flame’: revisiting olefin hydrogenation with new rhodium and iridium catalysts”, Comptes Rendus Chimie, 2002, 5, 303-308.
102. Badawi, M., Vivier, L., Pérot, G., Duprez, D.: „Promoting effect of cobalt and nickel on the activity of hydrotreating catalysts in hydrogenation and isomerization of olefins”, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2008, 293, 53-58.
103. Imamura, H., Ohmura, A., Haku, E., Tsuchiya, S.: „Rare Earth Metals as Hydrogenation Catalysts of Unsaturated Hydrocarbons”, Journal of Catalysis, 1985, 96, 139-145.
104. Velu, U., Stanislaus, A., Virupaiah, G., Balasubramanian, S.V.: „Hydrogenation of Olefins Catalyzed by Polymer-Supported Palladium-Imidazole”, Chinese Journal of Catalysis, 2011, 32, 2, 280-285.
105. Bond, G.C., Wells, P.B.: „The Mechanism of the Hydrogenation of Unsaturated Hydrocarbons on Transition Metal Catalysts”, Advances in Catalysis, 1965, 91-226.
106. Siegel, S.: „Stereochemistry and the Mechanism of Hydrogenation of Unsaturated Hydrocarbons”, Advances in Catalysis, 1966, 123-177.
107. Doyle, A.M., Shaikhutdinov, S.K., Jackson, S.D., Freund, H.: „Hydrogenation on Metal Surfaces: Why are Nanoparticles More Active than Single Crystals?”, Angewandte Chemie International Edition, 2003, 42, 5240-5243.
108. Ludwig, W., Savara, A., Dostert, K-H., Schauermann, S.: „Olefin hydrogenation on Pd model supported catalysts: New mechanistic insights”, Journal of Catalysis, 2011, 284, 148-156.
109. Badawi, M., Vivier, L., Duprez, D.: „Kinetic study of olefin hydrogenation on hydrotreating catalysts”, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2010, 320, 34-39.
110. OECD-FAO Agricultural Outlook 2017-2026, OECD, 2017
111. 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.
112. Hermida, L., Abdullah, A.Z., Mohamed, A.R., „Deoxygenation of fatty acid to produce diesel-like hydrocarbons: A review of process conditions, reaction kinetics and mechanism”, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015, 42, 1223-1233.
113. Kocík, J., Samikannu, A., Bourajoini, H., Pham, T.N., Mikkola, J-P., Hájek, M., Capek, L.: „Screening of active solid catalysts for esterification of tall oil fatty acids with methanol”, Journal of Cleaner Production, 2017, 155, 34-38.
114. Hancsók, J., Krár, M., Kasza, T., Kovács, S., Tóth, Cs., Varga, Z.: „Investigation of Hydrotreating of Vegetable Oil-Gas Oil Mixtures”, Journal of Environmental Science and Engineering, 2011, 5, 500-507.
115. Santillan-Jimenez, E., Crocker, M.: „Catalytic deoxygenation of fatty acids and their derivatives to hydrocarbon fuels via decarboxylation/decarbonylation”, Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2012, 87, 8, 1041-1050.
116. Liu, Y., Yang, X., Liu, H., Ye, Y., Wei, Z.: „Nitrogen-doped mesoporous carbon supported Pt nanoparticles as a highly efficient catalyst for decarboxylation of saturated and unsaturated fatty acids to alkanes”, Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 218, 679-689.

117. Shim, J-O., Jeong, D-W., Jang, W-J., Jeon, K-W., Kim, S-H., Jeon, B-H., Roh, H-S., Na, J-G., Oh, Y-K., Han, S.S., Ko, C.H.: „Optimization of unsupported CoMo catalysts for decarboxylation of oleic acid", Catalysis Communications, 2015, 67, 16-20.
118. Na, J.-G., Yi, B.E., Kim, J.N., Yi, K.B., Park, S.-Y., Park, J.-H., Kim, J.-N., Ko, C.H.: „Hydrocarbon production from decarboxylation of fatty acid without hydrogen", Catalysis Today, 2010, 156, 44-48.
119. Zhang, Z., Chen, H., Wang, C., Chen, K., Lu, X., Ouyang, P., Fu, J.: „Efficient and stable Cu-Ni/ZrO_2 catalysts for in situ hydrogenation and deoxygenation of oleic acid into heptadecane using methanol as a hydrogen donor", Fuel, 2018, 230, 211-217.
120. Ford, J.P., Immer, J.G., Lamb, H.H.: „Palladium Catalysts for Fatty Acid Deoxygenation: Influence of the Support and Fatty Acid Chain Length on Decarboxylation Kinetics", Topics in Catalysis, 2012, 55, 175-184.
121. Heyne, S., Harvey, S.: „Assessment of the energy and economic performance of second generation biofuel production processes using energy market scenarios", Applied Energy, 2013, 101, 203-212.
122. Mäki-Arvela, P., Kubičková, I., Snåre, M., Eränen, K., Murzin, D.Y.: „Catalytic Deoxygenation of Fatty Acids and Their Derivatives", Energy & Fuels, 2007, 21, 30-41.
123. Immer, J.G:, Lamb, H.H.: „Fed-Batch Catalytic Deoxygenation of Free Fatty Acids", Energy & Fuels, 2010, 24, 5291-5299.
124. Rozmyszowicz, B., Mäki-Arvela, P., Tokarev, A., Leino, A-R., Eränen, K., Murzin, D.Y.: „Influence of Hydrogen in Catalytic Deoxygenation of Fatty Acids and Their Derivatives over Pd/C", Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51, 8922-8927.
125. Hachemi, I., Kumar, N., Mäki-Arvela, P., Roine, J., Peurla, M., Hemming, J., Salonen, J. Murzin, D.Y.: „Sulfur-free Ni catalyst for production of green diesel by hydrodeoxygenation", Journal of Catalysis, 2017, 347, 205-221.
126. 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.
127. Kubička, D., Kaluža, L.: „Deoxygenation of vegetable oils over sulfided Ni, Mo and NiMo catalysts", Applied Catalysis A: General, 2010, 372, 199-208.
128. Kovács; S., Kasza; T., Thernesz; A., Wáhlné Horváth, I., Hancsók, J.: „Fuel production by hydrotreating of triglycerides on NiMo/Al_2O_3/F catalyst", Chemical Engineering Journal, 2011, 176-177, 237-243.
129. Boda, L., Onyestyák, Gy., Solt, H., Lónyi, F., Valyon, J., Thernesz, A.: „Catalytic hydroconversion of tricaprylin and caprylic acid as model reaction for biofuel production from triglycerides", Applied Catalysis A: General, 2010, 374, 158-169.
130. Donnis, B., Egeberg, R.G., Blom, P., Knudsen, K.G.: „Hydroprocessing of bio-oils and oxygenates to hydrocarbons. Understanding the reaction routes", Topics in Catalysis, 2009, 52, 229-240.
131. Coumans, A.E., Hensen, E.J.M.: „A model compound (methyl oleate, oleic acid, triolein) study of triglycerides hydrodeoxygenation over alumina-supported NiMo sulphide", Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 201, 290-301.

132. Yang, Y., Wang, Q., Zhang, X., Wang, L., Li, G.: „Hydrotreating of C_{18} fatty acids to hydrocarbons on sulphided NiW/SiO_2-Al_2O_3", Fuel Processing Technology, 2013, 116, 165-174.
133. Nikulshin, P.A., Salnikov, V.A., Varakin, A.N., Kogan, V.M.: „The use of CoMoS catalysts supported on carbon-coated alumina for hydrodeoxygenation of guaiacol and oleic acid", Catalysis Today, 2016, 271, 45-55.
134. Goodwin, V., Yoosuk, B., Ratana, T., Tungkamani, S.: „Hydrotreating of Free Fatty Acid and Bio-Oil Model Compounds: Effect of Catalyst Support", Energy Procedia, 2015, 79, 486-491.
135. Yang, Y., Wang, Q., Chen, H., Zhang, X.: „Enhancing selective hydroconversion of C18 fatty acids into hydrocarbons by hydrogen-donors", Fuel, 2014, 133, 241-244.
136. Jeništová, K., Hachemi, I., Mäki-Arvela, P., Kumar, N., Peurla, M., Čapek, L., Wärnå, J., Murzin, D.Y.: „Hydrodeoxygenation of stearic acid and tall oil fatty acids over Ni-alumina catalysts: Influence of reaction parameters and kinetic modelling", Chemical Engineering Journal, 2017, 316, 401-409.
137. Perígolo, D.M., de Paula, F.G.F., Rosmaninho, M.G., de Souza, P.P., Lago, R.M., Araujo, M.H.: „Conversion of fatty acids into hydrocarbon fuels based on a sodium carboxylate intermediate", Catalysis Today, 2017, 279, 260-266.
138. Hengst, K., Arend, M., Pfützenreuter, R., Hoelderich, W.F.: „Deoxygenation and cracking of free fatty acids over acidic catalysts by single step conversion for the production of diesel fuel and fuel blends", Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 174-175, 383-394.
139. Ding, S., Li, Z., Li, F., Wang, Z., Li, J., Zhao, T., Lin, H., Chen, C.: „Catalytic hydrogenation of stearic acid over reduced NiMo catalysts: Structure–activity relationship and effect of the hydrogen-donor", Applied Catalysis A, General, 2018, 566, 146-154.
140. Hossain, M.Z., Chowdhury, M.B.I., Jhawar, A.K., Xu, W.Z., Charpentier, P.A.: „Continuous low pressure decarboxylation of fatty acids to fuel-range hydrocarbons with in situ hydrogen production", Fuel, 2018, 212, 470-478.
141. Zhong, H., Jiang, C., Zhong, X., Wang, J., Jin, B., Yao, B., Luo, L., Jin, F.: „Non-precious metal catalyst, highly efficient deoxygenation of fatty acids to alkanes with in situ hydrogen from water", Journal of Cleaner Production, 2019, 209, 1228-1234.
142. Kim, S., Cheong, S., Chou, A., Gonzalez, R.: „Engineered fatty acid catabolism for fuel and chemical production", Current Opinion in Biotechnology, 2016, 42, 206-215.
143. Islam, M.A., Ayoko, G.A., Brown, R., Stuart, D., Heimann, K.: „Influence of fatty acid structure on fuel properties of algae derived biodiesel", Procedia Engineering, 2013, 56, 591-596.
144. Sierra-Cantor, J.F., Guerrero-Fajardo, C.A.: „Methods for improving the cold flow properties of biodiesel with high saturated fatty acids content: A review", Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017, 72, 774-790.
145. Boonyasuwat, S., Tscheikuna, J.: „Co-processing of palm fatty acid distillate and light gas oil in pilot-scale hydrodesulfurization unit over commercial $CoMo/Al_2O_3$", Fuel, 2017, 199, 115-124.

146. Sági, D., Holló, A., Varga, G., Hancsók, J.: „Co-hydrogenation of fatty acid by-products and different gas oil fractions”, Journal of Cleaner Production, 2017, 161, 1352-1359.
147. 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.
148. Albemarle company weboldal: „Biofuels Catalysts” http://www.albemarle.com/Products-and-Markets/Catalysts/Alternative-Fuel-Technologies/Biofuels-Catalysts-198.html (megtekintés dátuma 2018. március 30.)
149. Axens company weboldal: www.axens.net/product/technology-licensing/11008/vegan.html (megtekintés dátuma 2018. március 30.)
150. Zeuthen, P., Rasmussen, H.: „Future Fuel”, Hydrocarbon Engineering, 2012, 29.
151. Neste Oil weboldal on biodiesel: „NExBTL-Second Generation Renewable Diesel” http://www.nesteoil.com/default.asp?path=1,41,539,7516 (megtekintés dátuma 2018. március 30.)
152. UPM company weboldal: www.upm.com (megtekintés dátuma 2018. március 30.)
153. Santillan-Jimenez, E., Morgan, T., Lacny, J., Mohapatra, S., Crocker, M.: „Catalytic deoxygenation of triglycerides and fatty acids to hydrocarbons over carbon-supported nickel”, Fuel, 2013, 103, 1010-1017.
154. Neste Oil company weboldal: „Neste Oil launches unique renewable diesel commercially in Finland” http://www.nesteoil.com/default.asp?path=1;41;540;1259;1260;9644;10310 (megtekintés dátuma 2018. március 30.)
155. Krár, M., Kasza, T., Tóth, Cs., Hancsók, J.: „Investigation of the heterogeneous catalytic transformation of vegetable oil/gas oil blends”, Hungarian Journal of Industrial Chemistry, 2008, 36(1-2), 71-76.
156. Tóth, Cs., Baladincz, P., Hancsók, J.: „Fuel production from triglycerides containing gas oils”, Hungarian Journal of Industrial Chemistry, 2009, 37(2), 101-106.
157. Tóth, Cs., Baladincz, P., Kovács, S., Hancsók, J.: „Producing Diesel Fuel by Co-Hydrogenation of Vegetable Oil with Gas Oil”, Chemical Engineering Transactions, 2010, 21, 1219-1224.
158. Hancsók, J., Krár, M., Kasza, T., Kovács, S., Tóth, Cs., Varga, Z.: „Investigation of Hydrotreating of Vegetable Oil-Gas Oil Mixtures”, Journal of Environmental Science and Engineering, 2011, 5, 500-507.
159. Tóth, Cs., Baladincz, P., Kovács, S., Hancsók, J.: „Producing clean diesel fuel by co-hydrogenation of vegetable oil with gas oil”, Clean Technologies and Environmental Policy, 2011, 13(4), 581-585.
160. Tóth, Cs., Baladincz, P., Hancsók, J.: „Production of biocomponent containing gas oil with the coprocessing of vegetable oil-gas oil mixture”, Topics in Catalysis, 2011, 54, 1084-1093.
161. Eller, Z., Hancsók, J.: „Reduced aromatic jet fuels”, Hungarian Journal of Industrial Chemistry, 2011, 39(3), 413-418.
162. Baladincz, P., Tóth, Cs., Kovács, S., Hancsók, J.: „Investigation of the hydroconversion of lard and lard-gas oil mixture on PtPd/USY catalyst”, Hungarian Journal of Industrial Chemsitry, 2011, 39(1), 7-13.

163. Tóth, Cs., Baladincz, P., Hancsók, J.: „Production of bio gas oil containing diesel fuel with upgraded cold flow properties by co-processing”, Chemical Engineering Transaction, 2012, 29(2), 613-618.
164. Baladincz, P., Tóth, Cs., Hancsók, J.: „Production of diesel fuel via hydrogenation of rancid lard and gas oil mixtures”, Chemical Engineering Transaction, 2012, 29(2), 1237-1242.
165. Eller, Z., Varga, Z., Hancsók, J.: „Production of Jet Fuel from Renewable Source Material”, Chemical Engineering Transactions, 2013, 35(2), 1057-1062.
166. Eller, Z., Varga, Z., Varga, G., Hancsók, J.: „Biocomponent Containing Jet Fuel Production with Using Coconut Oil”, Chemical Engineering Transactions”, 2014, 39(1), 547-552.
167. Baladincz, P, Sági, D., Szepesi, M., Hancsók, J.: „Co-processing of FCC Light Cycle Oil and Waste Animal Fats with Straight Run Gas Oil Fraction”, Chemical Engineering Transactions, 2014, 39(2), 1159-1164.
168. Tóth, Cs., Sági, D., Hancsók, J.: „Diesel Fuel Production by Catalytic Hydrogenation of Light Cycle Oil and Waste Cooking Oil Containing Gas Oil”, Topics in Catalysis, 2015, 58, 948-960.
169. Sági, D., Baladincz, P., Varga, Z., Hancsók, J.: „Co-processing of FCC light cycle oil and waste animal fats with straight run gas oil fraction”, Journal of Cleaner Production, 2016, 111 A, 34-41.
170. Tomasek, Sz., Varga, Z., Holló, A., Miskolczi, N., Hancsók, J.: „Production of JET fuel containing molecules of high hydrogen content”, Catalysis for Sustainable Energy, 2017, 4, 52-58.
171. US2010/0083563 A1, Miller, S.J.: „Co-processing diesel fuel with vegetable oil to generate a low cloud point hybrid diesel biofuel”, 2010
172. US2012/0216450 A1, Dupassieux, N., Daudin, A., Chapus, T.: „Method of converting feeds from renewable sources in co-processing with a petroleum feed using a catalyst based on nickel and molybdenum”, 2012
173. US8686203 B2, Hanks, P.L., Cole, K.Y., Lewis, W.E.: „Process for preparing diesel fuels using vegetable oils or fatty acid derivatives”, 2014
174. US8785701 B2, Cole, K.Y., Lewis, W.E.: „Co-processing of diesel biofeed and kerosene range hydrocarbons”, 2014
175. US8822744 B2, Mizan, T.I., Hou, Z., Lewis, E.: „Multi-stage co-processing of biofeed for manufacturing of diesel range hydrocarbons”, 2014
176. Melis, S.: „Albemarle catalytic solutions for the co-processing of vegetable oil in conventional hydrotreaters”, Albemarle brochure, 2008 Catalysts Courier, 2008, 73, 6-8.
177. The Story of Albemarle Catilin: „Heterogeneous catalysis for cost-effective biodiesel production” Albemarle brochure, 2011, Catalysts Courier, 2011, 80, 11.
178. Energy Biosciences Institute weboldal: „Energy Biosciences Institute Proposal” http://www.ebiweb.org/proposal.htm (megtekintés dátuma 2018. március 30.)
179. Sydney Biodiesel Users Group weboldal: „31st March 2006. BP Press Release on Biofuels” http://www.sydneybiodiesel.com (megtekintés dátuma 2018. március 30.)

180. Green Car Congress weboldal: „ConocoPhillips and Tyson in Strategic Alliance for Renewable Diesel from Animal Fat” http://www.greencarcongress.com/diesel/index.html (megtekintés dátuma 2018. március 30.)
181. Repsol company weboldal: „Project for Vegetable Oil Co-processing” http://www.repsol.com/cenit-co-crocesamie (megtekintés dátuma 2018. március 30.)
182. CN1923957A, 欧阳霆, 马庆: „Device and technology method of preparing diesel oil by thermo-cracking waste plastics”, 2005
183. CN101845323A, 李闯, 梁长海, 肖子辉, 邵正峰, 陈霄: „Process for producing petrol and diesel oil by plastic oil”, 2010
184. US9080107B2, Frączak, D., Samardakiewicz, B.: „Method of production of high-value hydrocarbon products from waste plastics and apparatus for method of production of high-value hydrocarbon products from waste plastics”, 2015
185. Buekens, A.: „Introduction to feedstock recycling of plastics”, in: Scheirs, J., Kaminsky, W.: „Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels”, John Wiley & Sons, Ltd., p. 1., ISBN: 0-470-02152-7, 2006
186. Ali, S.A.: „Development of improved catalysts for deep HDS of diesel fuels”, Applied Petrochemical Research, 2014, 4, 409-415.
187. Smith, B.: „Infrared spectral interpretation. A systematic approach”, Florida, CRC press, ISBN: 0-8493-2463-7, 1999
188. Tóth, O., Holló, A., Hancsók, J.: „Co-processing of high-sulphur gas oil and waste with high fatty acid content”, Chemical Engineering Transactions, 2018, 70, 1639-1644.
189. Tóth, O., Holló, A., Hancsók, J.: „Co-processing a waste fatty acid mixture and unrefined gas oil to produce renewable diesel fuel-blending components”, Energy Conversion and Management, 2019, 185, 304-312.

Mellékletek

1. Melléklet
A dízelgázolajokkal szemben támasztott főbb minőségi követelmények

Jellemző	Európai Unió	Japán	USA	WWFC
Szabvány jele	EN 590: 2013 + A1: 2017	JIS K 2204: 2007	ASTM D 975-14	5. kategória
Cetánszám	min. 51,0	min. 50	min. 40	min. 55,0
Cetánindex	min. 46,0	min. 50	min. 40	min. 55,0
Sűrűség 15 °C-on, kg/m^3	820,0 – 845,0	max. 860	-	820 - 845
Többgyűrűs aromás szénhidrogének, m/m%	max. 8,0	-	-	max. 2,0
Kéntartalom, mg/kg	max. 10,0	max. 10	max. 15	max. 10
Lobbanáspont, °C	min. 55	min. 50	min. 52	min. 55
Víztartalom, mg/kg	max. 200	-	max. 500	max. 200
Zsírsav-metil-észter (FAME) tartalom, V/V%	max. 7,0	-	max. 5,0	nem kimutatható
Oxidációs stabilitás, g/m^3 h	max. 25 min. 20	-	-	max. 25 min. 35
Kenőképesség, a korrigált kopási bemaródás átmérője (wsd 1,4) 60 °C-on, µm	max. 460	-	max. 520	max. 400
Viszkozitás, 40 °C-on, mm^2/s	2,000 - 4,500	min. 2,7	1,9 - 4,1	2,0 - 4,0
Desztilláció *250 °C-ig átdesztillált, V/V%* *350 °C-ig átdesztillált, V/V%* *95 V/V% átdesztillálásának hőmérséklete, °C*	max. 65 min. 85 max. 360	(T90) max. 360	(T90) min. 282 max. 338	max. 340
Hidegszűrhetőségi határhőmérséklet (CFPP), °C	max. +5 (nyári) max. -20 (téli)	max. -1		min. $T_{körny}$ -5 °C

2. Melléklet
Hagyományos gázolaj minőségjavító technológiák

Licensz adó	Eljárás	Katalizátor	Főbb jellemzők	Megvalósítás	Forrás
Albemarle	UD-HDS	KF 757 (CoMo) KF 860 (NiMo)	Mély kéntelenítés Termék kéntartalom < 10 mg/kg Állóágyas reaktor 1 – 3 év ciklusidő, 30 – 80 barg, 300 – 400 °C, 0,5 – 2,0 h^{-1}	Több, mint 60 üzem	[39]
	HDAr	KF 200 (nemesfém)	Aromástelítés mellett kén – és nitrogéneltávolítás, gyakran 2. lépésként alkalmazzák UD-HDS után kb. 90% összes- és kb. 100% többgyűrűs aromástelítési hatékonyság (10% aromástelítés 3,0 - 3,5 egység cetánszám növekedést eredményez) 20 – 50 bar, 200 – 300 °C, 1,0 – 4,0 h^{-1}	Nincs adat	[37]
	CFI	Alakszelektív n-paraffin hidrokrakkoló és kéntelenítő katalizátor kombinációja	Kéntelenítő és zavarosodáspont csökkentő technológia Akár 37 °C zavarosodáspont csökkenés is elérhető, de ekkor jelentős a gázolajhozam veszteség	Több, mint 17 üzem	[38]
Axens	Prime-D és TPH	HR-400 sorozat ($CoMo/Al_2O_3$, $NiMo/Al_2O_3$)	Gázolaj hidrogénezésre szolgáló technológia, katalizátorok és szolgáltatások összessége	127	[39]
DuPont Clean Technologies	IsoTherming	Nincs adat	Csökkentett kéntartalmú frakciók előállítása Csökkenti a nitrogén- és aromástartalmat is Már a reaktor előtt is hidrogént ad a rendszerhez, így növelhető a folyadékterhelés	13	[40 – 42]

2. Melléklet (folytatás)
Hagyományos gázolaj minőségjavító technológiák II.

Licensz adó	Eljárás	Katalizátor	Főbb jellemzők	Megvalósítás	Forrás
ExxonMobil Research & Engineering Co./KBR	GO-Fining	Nincs adat	Kén-, nitrogén- és fémeltávolítás különböző gázolajfrakciókból Elsősorban FCC alapanyag előkezelésére használják	24	[43, 44]
	HYDROFINING/DODD	Nincs adat	Gázolajfrakciók mély kéntelenítése, de a kéntartalom > 15 mg/kg	123	[45]
FRIPP (Fushun Research Institute of Petroleum and Petrochemicals)	FHI	Izomerizáló	Gázolaj hidrogénező/izomerizáló eljárás Csökkent kén-, nitrogén- és aromástartalom, sűrűség és végforráspont Növeli az izoparaffin tartalmat, a cetánszámot és kismértékben hidrokrakkol 60 – 180 bar, 0,8 – 2,0 h^{-1}, 340 – 430 °C	Nincs adat	[46, 47]
Haldor Topsoe	Conventional Hydrotreating	NiMo CoMo	Használható gázolajfrakciók mély kéntelenítésére 20 – 80 barg, 320 – 400 °C	140	[48]
	Two-stage HDS/HDA	TK-573 TK-907,908 TK-915	Kétlépéses eljárás kén- és aromástartalom csökkentésére Első lépés: 20 – 60 barg, 320 – 400 °C Második lépés: 20 – 60 barg, 260 – 330 °C	9	[49]
Instituto Mexicano del Petróleo	DHDS	CoMo	Gázolajfrakciók mélykéntelenítése Háromágyas reaktor 360 °C, 78 bar	1	[50]
JGC	Gas Oil Ultra Deep Desulfurization Process	Nincs adat	10 mg/kg alatti kéntartalmú gázolajfrakció előállítása	Nincs adat	[51]

2. Melléklet (folytatás)
Hagyományos gázolaj minőségjavító technológiák III.

Licens adó	Eljárás	Katalizátor	Főbb jellemzők	Megvalósítás	Forrás
Lummus Technology, (CB&I Company)	Conventional Hydrotreating	CoMo, NiMo, NiW	Kén-, nitrogén- és fémeltávolítás különböző frakciókból Egy-, vagy osztottágyas reaktor egy , vagy több katalizátor kombinációjával Vegyes fázisban játszódnak le a reakciók 288 – 399 °C, 28,6 – 100 bar	Több, mint 30	[52]
MOL	MOLDew	ZSM-5	Szelektív C_{16+}-paraffin krakkolás és izomerizálás Csökken a zavarosodáspont (20 – 50 °C), értékes könnyű melléktermékek is keletkeznek 350 – 400 °C, 30 – 40 bar	Nincs adat	[53, 54]
RIPP (Research Institute of Petroleum Processing)	SSHT	NiW, RN-10	Egylépéses hidrogénező technológia kén- és aromástartalom csökkentésre Két sorba kapcsolt reaktor; körülbelül kétszeres folyadékterhelés a hagyományos eljárásokhoz képest	1	[55]
Shaw Group/BASF	REDAR (Raytheon/Engelhard DeARomatization)	NiMo Pt/Pd SiO_2/Al_2O_3	1% alatti többgyűrűs és 5% alatt összes aromástartalmú gázolajok előállítása Közel teljes mértékű kéneltávolítás Csökken a sűrűség, nő a cetánszám	Nincs adat	[50]
Shell Global Solutions	Hydrotreating Process		Párlatok minőségjavítása Kéntartalom < 10 mg/kg	Több, mint 180	[56, 57]
	Shell Middle Distillate Hydrogenation (SMDH)	Nemesfém-tartalmú zeolit	1000 mg/kg-ig kéntűrő és 50 mg/kg-ig nitrogéntűrő Hidrodeciklizáció és gyűrűnyitás is lejátszódik	Nincs adat	[58]

2. Melléklet (folytatás)
Hagyományos gázolaj minőségjavító technológiák IV.

Licens adó	Eljárás	Katalizátor	Főbb jellemzők	Megvalósítás	Forrás
UOP	MQD Unionfining (Albermarle)	Átmenetifém (CoMo, NiMo) Nemesfém (AS-250) Zeolit (HC-80)	Maximum Quality Distillate Unionfining Párlatok hidrogénezése Gázolaj termék szabványos kén- és aromástartalommal, cetánszámmal és hidegfolyási tulajdonságokkal Egy- vagy kétlépéses, izomerizáció is lehet	10	[59]
	Unisar	Nemesfém katalizátor (AS-250)	Aromástelítés Osztott ágyas reaktor	20	[59]
	Unicracking/DW	Bifunkciós átmenetifém zeolit	Hidegfolyási tulajdonságok javítása Állóágyas reaktor Hidrogénező, kén- nitrogén- és aromástartalom csökkentés	2	[59]

3. Melléklet
A tallolaj összetétele

Komponens	Érték, %
Palmitinsav és sztearinsav	3
Oleinsav	48
Linolsav és izomerei	46
Egyéb savak	3

4. Melléklet
A különböző katalizátorokon kapott n-alkán hozamok

Zsírsav	Pd/C	Pd/SiO_2	Pd/Al_2O_3
Sztearinsav (C18:0)	0,96	0,99	-
Palmitinsav (C16:0)	1,00	-	-
Mirisztinsav (C14:0)	0,96	-	-
Laurinsav (C12:0)	0,90	0,96	0,94
Dekánsav (C10:0)	0,88	0,87	0,82

5. Melléklet
Hidrogéntartalom meghatározása NMR spektroszkópiával

A hidrogéntartalom meghatározása BRUKER the minispec mq20 spektrométer segítségével történt. A megfelelően homogenizált, folyékony halmazállapotú mintákból 1,500 ± 0,001 g közötti mintamennyiséget mértem be 4 cm^3 térfogatú csavaros kupakkal zárható üveg mintatartóba. A lezárt mintatartót óvatosan kémcsőbe helyeztem, és kémcsővel együtt 40 °C hőmérsékletű vízfürdőben temperáltam, kb. 30 percig. A minták vizsgálatának megkezdése előtt a készülék ellenőrzése céljából metil-heptil keton referencia minta vizsgálatát végeztem el kétszer. A referencia minta esetében a két mérés egyike sem térhetett el az irodalmi (12,756%) értéktől több mint ± 0,10%-al. Minta mérésénél, a két mérés között a különbség nem lehetett nagyobb, mint ± 0,10%. Az eredményt a két mérés átlagaként, két tizedesjegy pontossággal (0,01%) %-ban kellett megadni.

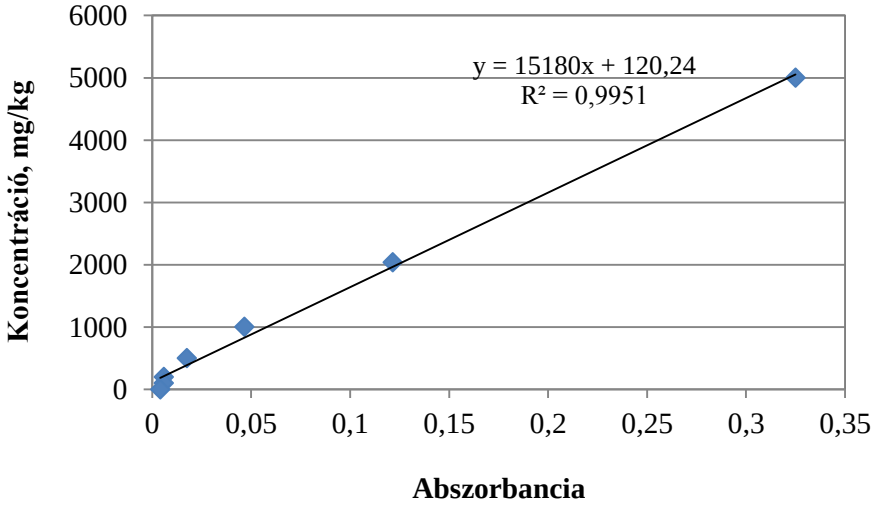
6. Melléklet
FT-IR spektrométer (BRUKER VERTEX 70) kalibrálása

A kimutathatósági határérték megállapításra elsőként kalibráló oldatokat készítettem, majd felvettem ezen oldatok infravörös spektrumát. A kalibráláshoz az ismert összetételű nagy zsírsavtartalmú hulladékot használtam fel etalonnak. Az ismert összetételű alapanyag spektruma és a szakirodalom alapján az 1710 cm^{-1} hullámszámnál jelentkező csúcs a zsírsavak C=O kötésének rezgését jelöli. A spektrumokon az 1710 cm^{-1} hullámszámnál jelentkező csúcsokhoz kézzel vettem fel az alapvonalat, majd a csúcsmagassághoz és az

alapvonalhoz tartozó értékek egymásból való kivonásával megkaptam az egyes koncentrációkhoz tartozó abszorbancia értékeket (táblázat). Az így kapott értékpárokra lineáris regresszióval egyenest illesztettem (ábra), majd az egyenes egyenlete alapján visszaszámoltam az egyes abszorbancia értékekhez tartozó koncentrációkat. A valós és számolt értékek ismeretében kiszámoltam az egyes értékekhez tartozó hibát, amely alapján a módszer pontos koncentráció meghatározásra nem alkalmas, de tendenciák nyomon követésére igen, mert a nagyobb abszorbancia értékhez nagyobb koncentráció tartozik. A kalibráció hibájának figyelembevételével a kimutathatósági határ 500 mg/kg.

Táblázat
A kalibráló egyenes felvételéhez felhasznált adatok

Zsírsavtartalmú hulladék koncentráció, mg/kg	Alapvonal	Csúcsmagasság	Abszorbancia	Y	Hiba, %
5001,9	0,753280	0,428256	0,325024	5054,1	-1,04
2036,0	0,504872	0,383251	0,121621	1966,4	3,42
1000,4	0,429329	0,382633	0,046696	829,1	17,12
500,8	0,397886	0,380291	0,017595	387,3	22,66
200,0	0,380145	0,374245	0,005900	209,8	-4,90
100,0	0,374564	0,368678	0,005886	209,6	-109,59
0	0,369186	0,365080	0,004106	182,6	-182,60



Ábra
A kalibráló egyenes

7. Melléklet
Kéntartalmú vegyületek meghatározására 2D-GC-PFD készülékkel

A meghatározás paraméterei a következők voltak:

- Készülék: Thermo Trace 2D
- Injektor: S/SL, T = 250 °C; split 1:100

- 1. Dim.: 18 m HP-1: 0,25 mm; film: 0,25 µm
- 2. Dim.: 1,5 m BPX-50: 0,1 mm; film: 0,1 µm
- Kemence: 40 °C-ról 4 °C/perccel 280 °C-ig 5 percig tartja.
- Detektor: PFD lángfotometriás detektor, T = 280 °C

8. Melléklet
A szerves fázis összetételének meghatározása magas hőmérsékletű gázkromatográf segítségével

A meghatározás körülményei az alábbiak voltak:

HP 6980A:

- J&W Scientific DB1-HT (30 m x 0,32 mm x 0.1 µm) kolonna,
- PTV injektor (fűtési program: 100 °C → 400 °C, 30 °C/perc fűtési sebesség),
- kolonna tér fűtési program: 40 °C (4 perc) → 240 °C, 10 °C/perc fűtési sebesség → 360 °C, 10 °C/perc fűtési sebesség, 21 perc 360 °C-on,
- FID detektor (400 °C),
- vivőgáz: hélium (6,0 tisztaság),

Shimadzu 2010 GC:

- Restek MXT-1 (30 m x 0,28 mm x 0,1 µm) kolonna,
- PTV injektor (fűtési program: 40 °C → 400 °C, 20 °C/perc fűtési sebesség),
- kolonna tér fűtési program: 40 °C (4 perc) → 240 °C, 10 °C/perc fűtési sebesség → 400 °C, 8 °C/perc fűtési sebesség,
- FID detektor (400 °C),
- vivőgáz: H_2 (5,0 tisztaság).

9. Melléklet
Elméleti hozamok meghatározása

A hozamok számítása során a céltermékek tömegét az alapanyagok tömegére vonatkoztatva, tömegszázalékban adtam meg. Az elméleti hozamok számítása során teljes heteroatom-eltávolítást feltételeztem. A gázolaj frakciók esetén a kéntartalmú vegyületek hidrogénező heteroatom-eltávolítását, a polipropilén krakktermék esetén az olefin vegyületek telítését, míg a zsírsavtartalmú hulladék esetén az olajsav HDO és DCO_x reakcióit vettem figyelembe. Elegyek esetén az egyes frakciókban lejátszódó reakciók megfelelő arányával számoltam. Egy-egy példán bemutatva:

- HDS reakciók elméleti hozama a könnyűgázolaj esetén (kéntartalom: 5762 mg/kg)

$$HDS\ hozam = 100\% - c_{kén}(\%) = 100\% - 0{,}6\% = 99{,}4\%$$

- Olefintelítés (OT) elméleti hozama PPGO esetén (olefintartalom: 95,5%)

$$OT\ hozam = c_{paraffin} + c_{olefin} * \left(\frac{M_{C18\ paraffin}}{M_{C18\ olefin}}\right) = 4{,}5\% + 95{,}5\% * \left(\frac{254.5\ {}^{g}/_{mol}}{252.5\ {}^{g}/_{mol}}\right) = 100{,}8\%$$

- HDO és DCO_x reakciók elméleti hozama olajsav esetén ($C_{18}H_{34}O_2$)

$$HDO\ hozam = \left(\frac{M_{C18\ paraffin}}{M_{olajsav}}\right) * 100 = \left(\frac{254.5\ {}^{g}/_{mol}}{282.5\ {}^{g}/_{mol}}\right) * 100 = 90{,}1\%$$

$$DCO_x\ hozam = \left(\frac{M_{C17\ paraffin}}{M_{olajsav}}\right) * 100 = \left(\frac{240.5\ {}^{g}/_{mol}}{282.5\ {}^{g}/_{mol}}\right) * 100 = 85{,}1\%$$

- Háromkomponensű elegy esetén, TOFA 5 alapanyag (kéntartalom: 4993 mg/kg, olefintartalom: 9,7%, olajsavtartalom: 13,3%)

$$HDS + OT + HDO\ hozam =$$

$$100\% - c_{kén} - c_{olefin} + c_{olefin} * \left(\frac{M_{C18\ paraffin}}{M_{C18\ olefin}}\right) - c_{olajsav} + \left(\frac{M_{C18\ paraffin}}{M_{olajsav}}\right) * c_{olajsav} =$$

$$100\% - 0{,}5\% - 9{,}7\% + 9{,}7\% * \left(\frac{254.5\ {}^{g}/_{mol}}{252.5\ {}^{g}/_{mol}}\right) - 13{,}3\% + \left(\frac{254.5\ {}^{g}/_{mol}}{282.5\ {}^{g}/_{mol}}\right) * 13{,}3\% = 97{,}3\%$$

$$HDS + OT + DCO_x\ hozam =$$

$$100\% - c_{kén} - c_{olefin} + c_{olefin} * \left(\frac{M_{C18\ paraffin}}{M_{C18\ olefin}}\right) - c_{olajsav} + \left(\frac{M_{C17\ paraffin}}{M_{olajsav}}\right) * c_{olajsav} =$$

$$100\% - 0{,}5\% - 9{,}7\% + 9{,}7\% * \left(\frac{254.5\ {}^{g}/_{mol}}{252.5\ {}^{g}/_{mol}}\right) - 13{,}3\% + \left(\frac{240.5\ {}^{g}/_{mol}}{282.5\ {}^{g}/_{mol}}\right) * 13{,}3\% = 96{,}6\%$$

Táblázat
Olefintartalmú alapanyagelegyek elméleti hozama, %

	PP GO 5	**PP GO 10**	**PP GO 20**	**PP GO 30**	**TO AA 5**	**TO AA 10**	**TO AA 20**	**TO AA 30**
HDS + HDN + OT	99,5	99,5	99,7	99,8	99,4	99,5	99,6	99,8

Táblázat
Zsírsavtartalmú alapanyagelegyek elméleti hozama, %

	KFT 10	**KFT 20**	**KFT 30**	**TOFA 1**	**TOFA 2**	**TOFA 3**
HDS + HDN + HDO	98,7	97,8	96,5	98,5	97,2	95,9
HDS + HDN + DCO_x	98,5	97,2	95,5	98,3	96,5	94,8

Táblázat
Háromkomponensű alapanyagelegyek elméleti hozama, %

	TOFA 4	**TOFA 5**	**TOFA 6**	**TOFA 7**	**TOFA 8**	**TOFA 9**
HDS + HDN + OT + HDO	98,6	97,6	95,7	99,1	98,0	96,7
HDS + HDN + OT + DCO_x	98,3	96,9	94,3	98,9	97,4	95,7

10. Melléklet
HDO reakciók arányának becslése

Mivel az alapanyagokban jelentős részarányban olajsav (C 18:1) volt, ezért a számítások során a céltermékek C_{17} és C_{18} normál-paraffin tartalmának változását (%) vettem figyelembe. A céltermékek zsírsavkoncentrációja 0,0%, azaz a zsírsavak konverziója teljes mértékben végbement, így azt 100%-nak vettem. Feltételeztem, hogy nincs krakkolódás. A heteroatomok eltávolításából és az aromásvegyületek hidrogénezéséből származó tömegarány változásokat elhanyagoltam. 1 mol olajsavból 1 mol paraffin szénhidrogén keletkezik. Ahhoz, hogy megkapjam a keletkezett n-C_{17} és n-C_{18} mennyiségét, a céltermékek n-C_{17} és n-C_{18} tartalmából (%) kivontam az alapanyag n-C_{17} és n-C_{18} tartalmát (%). A HDO reakciók arányát úgy számítottam ki, hogy a keletkező n-C_{18} anyagmennyiségét elosztottam az összes keletkezett n-C_{17} és n-C_{18} anyagmennyiségével. A lejátszódó HDO reakciók arányának becslését példaként részletesen a KFT 20 alapanyagból, 340 °C-on, 1,0 h^{-1} folyadékterhelés mellett előállított céltermék esetén mutatom be. A KFT 20 alapanyag n-C_{17} tartalma 2,0%, és n-C_{18} tartalma 1,0% volt. A céltermék n-C_{17} tartalma 11,0%, és n-C_{18} tartalma 8,3% volt. Így:

$$C_{17}^{keletkező} = C_{17}^{termék} - C_{17}^{alapanyag} = 11{,}0\% - 2{,}0\% = 9{,}0\%$$

$$C_{18}^{keletkező} = C_{18}^{termék} - C_{18}^{alapanyag} = 8{,}3\% - 1{,}0\% = 7{,}3\%$$

A HDO reakciók aránya:

$$HDO\,arány = \frac{C_{18}^{keletkező} * M_{C18}}{C_{18}^{keletkező} * M_{C18} + C_{17}^{keletkező} * M_{C17}} = \frac{7{,}3 * 254{,}5}{7{,}3 * 254{,}5 + 9{,}0 * 240{,}48} = 0{,}46$$

11. Melléklet
GC-MS módszer

A GC-MS módszerrel történő olefintartalom meghatározási körülményei:

- Shimadzu QP2010 Plus gázkromatográf és Shimadzu QP2010 SE tömegspektrométer, HP-5-ms (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm) kolonna
- injektor hőmérséklet: 250 °C
- detektor hőmérséklet: 250 °C
- kolonna hőmérséklet program: 30 °C 15 percig; 5 °C/perc fűtési sebesség 325 °C-ig; 325 °C 11 percig.

12. Melléklet
Cetánindex számítás

A cetánindex értékeit az alábbi képlet segítségével számítottam ki:

$$CI = 454.74 - 1641.4169\rho + 774.74\rho^2 - 0.554t + 97.803(logt)^2,$$

ahol $\boldsymbol{\rho}$ a 15 °C-on mért sűrűség, $\boldsymbol{t}$ a középátlagos forráspont.

13. Melléklet
Diesel-motorok károsanyag-kibocsátása (becslő módszerek)

A Diesel-motorok kipufogógázaiban lévő egyes károsanyag komponensek, illetőleg azok csoportjainak mennyiségét a dízelgázolajok minőségi jellemzőinek felhasználásával meg lehet becsülni. Az „Európai Autó/Olaj Program" keretében kidolgozott összefüggések a következők:

Könnyű Diesel-motorok esetén:

$$E_{CO}\ (g/km) = -1{,}3250726 + 0{,}003037 * d - 0{,}025643 * C_{PA} - 0{,}015856 * CN + 0{,}0001706 * T_{95}$$

$$E_{HC}\ (g/km) = -0{,}293192 + 0{,}0006759 * d - 0{,}0007306 * C_{PA} - 0{,}0032733 * CN - 0{,}000038 * T_{95}$$

$$E_{NOx}\ (g/km) = 1{,}0039726 - 0{,}0003113 * d - 0{,}027263 * C_{PA} - 0{,}0000883 * CN - 0{,}0005805 * T_{95}$$

$$E_{PM}\ (g/km) = [-0{,}3879873 + 0{,}0004677 * d - 0{,}0004488 * C_{PA} - 0{,}0004098 * CN - 0{,}0000788 * T_{95}] * [1 - 0{,}00016 * (450 - C_S)]$$

Nehéz Diesel-motorok esetén:

$$E_{CO}\ (g/kWh) = 2{,}24407 - 0{,}0011 * d + 0{,}00007 * C_{PA} - 0{,}00768 * CN - 0{,}00087 * T_{95}$$

$$E_{HC}\ (g/kWh) = 1{,}61466 - 0{,}00123 * d - 0{,}00133 * C_{PA} - 0{,}00181 * CN - 0{,}00068 * T_{95}$$

$$E_{NOx}\ (g/kWh) = -1{,}75444 + 0{,}00906 * d - 0{,}0163 * C_{PA} - 0{,}00493 * CN - 0{,}00266 * T_{95}$$

$$E_{PM}\ (g/kWh) = [0{,}06959 + 0{,}00006 * d + 0{,}00065 * C_{PA} + 0{,}00001 * CN] * [1 - 0{,}000086 * (450 - C_S)]$$

ahol

E_{CO}: szénmonoxid emisszió,

E_{HC}: szénhidrogén-emisszió,

E_{NOx}: nitrogén-oxid emisszió,

E_{PM}: részecske-emisszió,

d: sűrűség 15,6 °C-on, kg/m^3,

C_{PA}: összes többgyűrűs aromástartalom, %,

C_S: kéntartalom, mg/kg,

CN: cetánszám,

T_{95}: az Engler desztillációs görbe 95 ftf%-hoz tartozó hőmérséklete, °C.

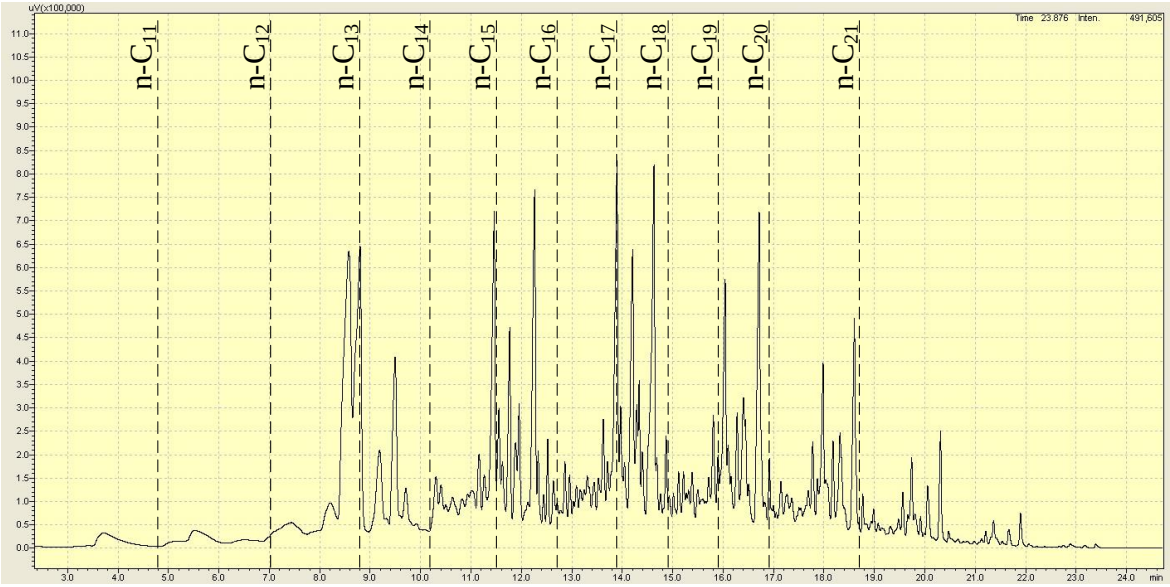
14. Melléklet
100% PPGO-frakció hidrogénezésének vizsgálata

A nagy olefintartalmú PPGO-frakció 1,0 h^{-1} folyadékterhelés esetén végzett hidrogénezésekor az előállított céltermékek kéntartalma minden műveleti hőmérséklet esetén 3 mg/kg alatti, aromástartalma pedig a kimutathatósági határ alatti érték volt. A hőmérséklet növelésével csökkent a hozam a krakkolódási reakciók nagyobb mértéke miatt, kisebb lett a céltermékek sűrűsége, CFPP értéke és kinematikai viszkozitása. A céltermékek hidrogéntartalma 15,00 ± 0,05% volt, a hőmérséklet változása nem volt rá jelentős hatással. A folyadékterhelés növelésével kismértékben nőtt a céltermékek sűrűsége, CFPP értéke és kinematikai viszkozitása, mert a tartózkodási idő csökkenésével csökkent a krakkolódás mértéke (táblázat).

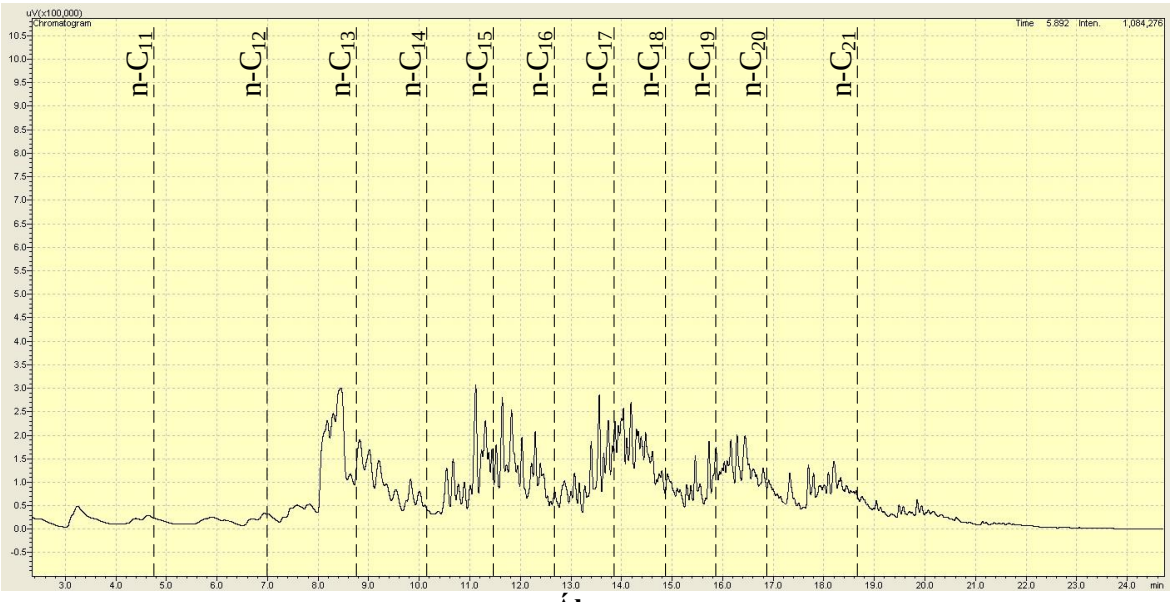
Táblázat
A 100% PPGO-frakcióból előállított céltermékek főbb tulajdonságai (50 bar, 400 Nm^3/m^3)

Hőmérséklet, °C	LHSV, h^{-1}	Kéntartalom, mg/kg	Sűrűség, g/cm^3	CFPP, °C	Viszkozitás, mm^2/s	Összes aromástartalom, %
300	1,0	2	0,7924	-17	4,163	< 1,0
320	1,0	3	0,7910	-17	4,146	< 1,0
340	1,0	1	0,7913	-18	3,724	< 1,0
360	1,0	2	0,7855	-23	2,987	< 1,0
360	1,5	2	0,7860	-21	3,158	< 1,0
360	2,0	2	0,7871	-19	3,182	< 1,0
360	3,0	2	0,7887	-18	3,356	< 1,0

Az alábbi ábrákon látható a PPGO alapanyag és a 360 °C-on 1,0 h^{-1} LHSV esetén hidrogénezett PPGO gázkromatográfiás kromatogramja. A szaggatott vonalakkal jelöltem a standardokkal meghatározott n-paraffin retenciós időket. Jól látható, hogy sem az alapanyag, sem a céltermék nem tartalmazott nagy mennyiségben n-paraffinokat. Ez megerősíti a GC-MS módszerrel kapott eredményeket, mely szerint az alapanyag elsősorban izo-olefineket, a céltermék elsősorban izoparaffinokat tartalmazott, amelyek csúcsai a n-paraffin csúcsok között helyezkednek el.

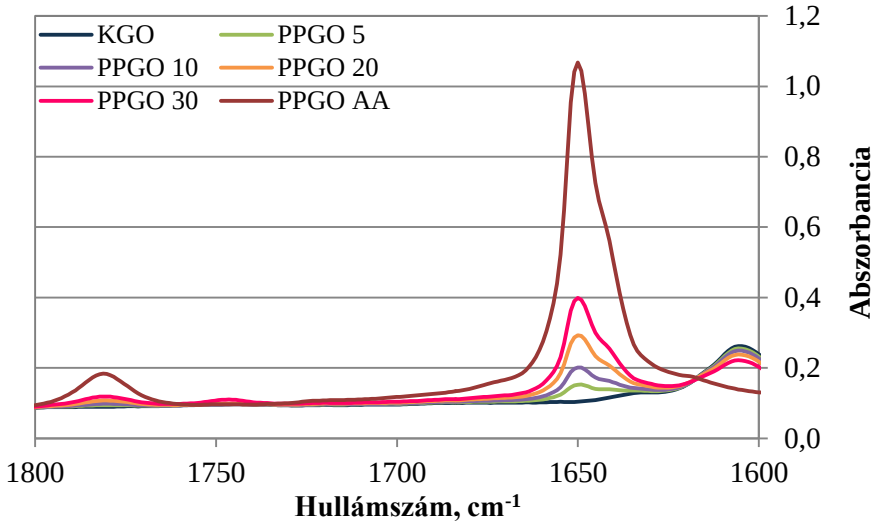


Ábra
A PPGO alapanyag GC kromatogramja



Ábra
A hidrogénezett PPGO GC kromatogramja (360 °C, 1,0 h^{-1}, 50 bar, 400 Nm^3/m^3)

15. Melléklet
Az alapanyagok MIR spektruma



Ábra
Az alapanyagok C=C kötéseinek infravörös spektruma

16. Melléklet
A keletkezett termékek hozamai

Hőmérséklet, °C	Nyomás, bar	Alapanyag jele	Folyadékterhelés, h^{-1}	Gáztermék hozam, %	Cseppfolyós termékhozam, %
300	50	KGO	3,0	0,6	99,4
300	50	KGO	2,0	0,8	99,2
300	50	KGO	1,0	1,2	98,8
300	50	PP GO 5	3,0	0,7	99,3
300	50	PP GO 5	2,0	0,8	99,2
300	50	PP GO 5	1,0	1,2	98,8
300	50	PP GO 10	3,0	0,6	99,4
300	50	PP GO 10	2,0	0,8	99,2
300	50	PP GO 10	1,0	1,2	98,8
300	50	PP GO 20	3,0	0,6	99,4
300	50	PP GO 20	2,0	0,8	99,2
300	50	PP GO 20	1,0	1,2	98,8
300	50	PP GO 30	3,0	0,5	99,5
300	50	PP GO 30	2,0	0,7	99,3
300	50	PP GO 30	1,0	1,1	98,9
300	50	PP GO AA	1,0	0,1	99,9
320	50	PP GO AA	1,0	0,2	99,8
320	50	PP GO 30	3,0	1,2	98,8
320	50	PP GO 30	2,0	1,4	98,6
320	50	PP GO 30	1,0	1,8	98,2
320	50	PP GO 20	3,0	1,3	98,7
320	50	PP GO 20	2,0	1,4	98,6
320	50	PP GO 20	1,0	1,9	98,1
320	50	PP GO 10	3,0	1,3	98,7
320	50	PP GO 10	2,0	1,4	98,6

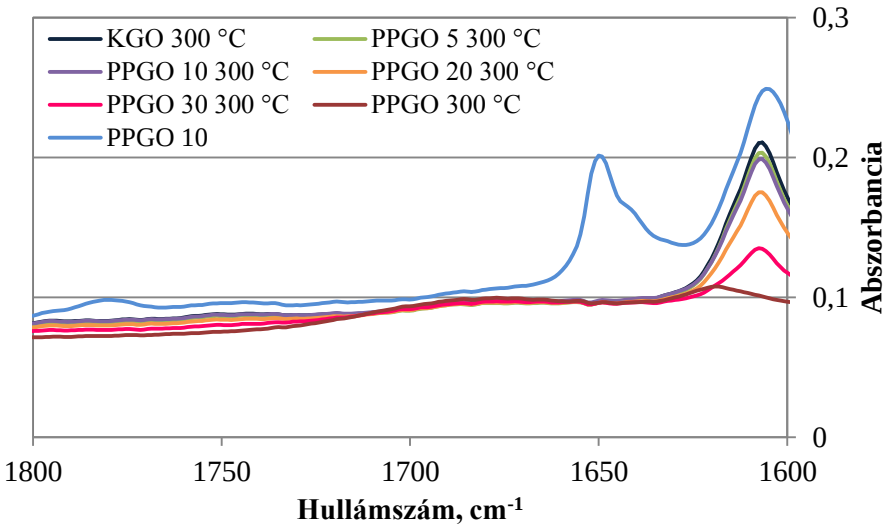
16. Melléklet (folytatás)
A keletkezett termékek hozamai

Hőmérséklet, °C	Nyomás, bar	Alapanyag jele	Folyadékterhelés, h^{-1}	Gáztermék hozam, %	Cseppfolyós termékhozam, %
320	50	PP GO 10	1,0	2,0	98,0
320	50	KGO	3,0	0,8	99,2
320	50	PP GO 5	3,0	1,3	98,7
320	50	PP GO 5	2,0	1,4	98,6
320	50	PP GO 5	1,0	1,9	98,1
340	50	PP GO 5	3,0	2,2	97,8
340	50	PP GO 5	2,0	2,5	97,5
340	50	PP GO 5	1,0	3,3	96,7
340	50	PP GO 10	3,0	2,1	97,9
340	50	PP GO 10	2,0	2,4	97,6
340	50	PP GO 10	1,0	3,4	96,6
340	50	PP GO 20	3,0	2,1	97,9
340	50	PP GO 20	2,0	2,3	97,7
340	50	PP GO 20	1,0	3,2	96,8
340	50	KGO	3,0	1,1	98,9
340	50	PP GO 30	3,0	2,0	98,0
340	50	PP GO 30	2,0	2,3	97,7
340	50	PP GO 30	1,0	3,2	96,8
340	50	PP GO AA	1,0	1,0	99,0
340	50	PP GO 50	1,0	2,8	97,2
340	50	PP GO 50	2,0	2,1	97,9
340	50	PP GO 50	3,0	1,7	98,3
360	50	PP GO 30	3,0	3,5	96,5
360	50	PP GO 30	2,0	4,1	95,9
360	50	PP GO 30	1,0	4,9	95,1

16. Melléklet (folytatás)
A keletkezett termékek hozamai

Hőmérséklet, °C	Nyomás, bar	Alapanyag jele	Folyadékterhelés, h^{-1}	Gáztermék hozam, %	Cseppfolyós termékhozam, %
360	50	PP GO 20	3,0	3,5	96,5
360	50	PP GO 20	2,0	4,1	95,9
360	50	PP GO 20	1,0	5,0	95,0
360	50	PP GO 10	3,0	3,6	96,4
360	50	PP GO 10	2,0	4,2	95,8
360	50	PP GO 10	1,5	4,9	95,1
360	50	PP GO 10	1,0	5,2	94,8
360	50	PP GO 5	3,0	3,6	96,4
360	50	PP GO 5	2,0	4,2	95,8
360	50	PP GO 5	1,5	4,8	95,2
360	50	PP GO 5	1,0	5,1	94,9
360	50	KGO	3,0	3,6	96,4
360	50	KGO	2,0	4,2	95,8
360	50	KGO	1,5	5,0	95,0
360	50	KGO	1,0	5,1	94,9
360	50	PP GO AA	3,0	2,0	98,0
360	50	PP GO AA	2,0	2,3	97,7
360	50	PP GO AA	1,5	3,2	96,8
360	50	PP GO AA	1,0	4,0	96,0
360	35	KGO	3,0	2,8	97,2

17. Melléklet
A keletkezett céltermékek MIR spektrumai



Ábra
A PPGO 10 alapanyag és a céltermékek MIR spektruma az alapanyag összetétel és a hőmérséklet függvényében (1,0 h^{-1}, 50 bar, 400 Nm^3/m^3)

18. Melléklet

A céltermékek Engler desztillációs jellemzői, °C (3,0 h^{-1}, 400 Nm^3/m^3, 50 bar)

Hőmérséklet	300 °C					320 °C					340 °C					360 °C		
Alapanyag	**KGO**	**PPGO 5**	**PPGO 10**	**PPGO 20**	**PPGO 30**	**PPGO 30**	**PPGO 20**	**PPGO 10**	**PPGO 5**	**KGO**	**KGO**	**PPGO 5**	**PPGO 10**	**PPGO 20**	**PPGO 30**	**PPGO 30**	**PPGO 20**	**KGO**
0 ftf%	169	160	167	169	168	162	168	165	165	169	166	165	170	167	169	164	167	169
10 ftf%	205	203	205	211	212	201	204	201	200	194	188	188	190	192	196	188	180	181
20 ftf%	220	219	220	224	226	223	222	216	216	209	209	211	211	211	217	219	207	207
30 ftf%	233	234	234	237	238	235	234	230	229	227	229	230	231	227	234	235	230	229
40 ftf%	244	244	244	247	248	246	246	242	241	239	240	240	242	239	245	247	243	241
50 ftf%	252	252	253	255	256	254	254	250	250	247	249	249	251	249	253	257	251	251
60 ftf%	258	259	259	262	264	262	261	257	256	255	256	256	258	256	261	266	260	258
70 ftf%	265	265	266	271	272	270	269	265	263	262	263	264	266	263	296	276	268	266
80 ftf%	272	273	275	280	282	280	279	273	271	270	271	272	275	270	279	288	278	275
90 ftf%	281	283	284	293	296	293	290	283	281	281	281	282	285	278	292	303	291	285
100 ftf%	295	298	302	314	317	314	311	301	295	297	296	299	304	294	313	327	312	302

19. Melléklet
A céltermékek hidrogéntartalma és kenőképessége

Hőmérséklet, °C	Nyomás, bar	Alapanyag jele	Folyadékterhelés, h^{-1}	Hidrogéntartalom, %	Kopásnyom átmérő, µm
300	50	PP GO 5	1,0	13,79	418
300	50	PP GO 10	1,0	13,83	342
300	50	PP GO 20	1,0	13,91	410
300	50	PP GO 30	1,0	14,02	598
300	50	KGO	1,0	13,69	323
320	50	KGO	1,0	13,64	646
320	50	PP GO 30	1,0	14,20	630
320	50	PP GO 20	1,0	13,90	602
320	50	PP GO 10	1,0	13,88	610
320	50	PP GO 5	1,0	13,78	662
340	50	PP GO 5	1,0	13,87	606
340	50	PP GO 10	1,0	14,03	609
340	50	PP GO 20	1,0	14,17	606
340	50	PP GO 30	1,0	14,32	603
340	50	KGO	1,0	13,75	510
360	50	PP GO 30	1,0	14,19	599
360	50	PP GO 20	1,0	13,93	614
360	50	PP GO 10	1,0	13,89	601
360	50	PP GO 5	1,0	13,81	608
360	50	KGO	1,0	13,66	591

20. Melléklet
A keletkezett céltermékek főbb tulajdonságai

Hőmérséklet, °C	Nyomás, bar	Alapanyag jele	LHSV, h^{-1}	Kéntartalom, mg/kg	Nitrogéntartalom, mg/kg	Sűrűség, g/cm^3	CFPP, °C	Viszkozitás, mm^2/s	Összes aromástartalom, %	Többgyűrűs aromástartalom, %
300	50	KGO	3,0	156	5	0,8356	-27	2,520	33,5	1,5
300	50	KGO	2,0	83	4	0,8347	-27	2,499	32,6	0,5
300	50	KGO	1,0	15	4	0,8320	-27	2,516	27,1	0,3
300	50	PP GO 5	1,0	17	4	0,8297	-27	2,539	25,2	0,2
300	50	PP GO 5	2,0	75	4	0,8326	-28	2,520	31,2	0,5
300	50	PP GO 5	3,0	152	4	0,8336	-28	2,551	32,2	1,4
300	50	PP GO 10	3,0	150	4	0,8312	-27	2,614	30,3	1,3
300	50	PP GO 10	2,0	69	4	0,8304	-27	2,613	28,6	0,4
300	50	PP GO 10	1,0	12	4	0,8277	-27	2,607	24,0	0,2
300	50	PP GO 20	1,0	8	4	0,8202	-24	2,793	18,4	0,1
300	50	PP GO 20	2,0	25	4	0,8220	-25	2,843	22,2	0,2
300	50	PP GO 20	3,0	97	4	0,8232	-24	2,847	24,6	0,4
300	50	PP GO 30	3,0	90	4	0,8211	-24	2,903	23,2	0,4
300	50	PP GO 30	2,0	30	4	0,8202	-24	2,898	21,3	0,2
300	50	PP GO 30	1,0	8	4	0,8189	-24	2,890	17,9	0,1
300	50	PP GO AA	1,0	2	4	0,7924	-17	4,163	0,6	0,0
320	50	PP GO AA	1,0	3	4	0,7910	-17	4,146	0,0	0,0
320	50	PP GO 30	1,0	4	4	0,8149	-24	2,832	12,5	0,1
320	50	PP GO 30	2,0	6	4	0,8192	-24	2,802	19,3	0,3
320	50	PP GO 30	3,0	9	4	0,8208	-24	2,816	21,3	0,7
320	50	PP GO 20	3,0	11	4	0,8230	-25	2,760	23,3	0,4
320	50	PP GO 20	2,0	6	3	0,8233	-25	2,662	22,5	0,3
320	50	PP GO 20	1,0	3	3	0,8217	-26	2,609	16,8	0,1

20. Melléklet (folytatás)
A keletkezett céltermékek főbb tulajdonságai

Hőmérséklet, °C	Nyomás, bar	Alapanyag jele	LHSV, h^{-1}	Kéntartalom, mg/kg	Nitrogéntartalom, mg/kg	Sűrűség, g/cm^3	CFPP, °C	Viszkozitás, mm^2/s	Összes aromástartalom, %	Többgyűrűs aromástartalom, %
320	50	PP GO 10	1,0	1	2	0,8237	-27	2,520	18,2	0,2
320	50	PP GO 10	2,0	20	3	0,8274	-27	2,550	24,5	0,8
320	50	PP GO 10	3,0	27	3	0,8293	-27	2,557	27,6	1,0
320	50	KGO	3,0	16	3	0,8332	-28	2,480	30,7	1,3
320	50	PP GO 5	3,0	48	4	0,8314	-27	2,477	29,5	1,3
320	50	PP GO 5	2,0	16	3	0,8306	-28	2,513	27,5	0,5
320	50	PP GO 5	1,0	3	3	0,8268	-28	2,485	20,8	0,2
340	50	PP GO 5	1,0	2	3	0,8229	-29	2,381	16,6	0,5
340	50	PP GO 5	2,0	2	3	0,8268	-28	2,427	23,4	1,0
340	50	PP GO 5	3,0	5	3	0,8292	-28	2,454	26,1	1,2
340	50	PP GO 10	3,0	3	3	0,8274	-27	2,514	25,2	1,1
340	50	PP GO 10	2,0	1	3	0,8253	-27	2,484	21,9	0,9
340	50	PP GO 10	1,0	5	3	0,8212	-28	2,439	15,3	0,5
340	50	PP GO 20	1,0	2	3	0,8189	-26	2,490	14,3	0,3
340	50	PP GO 20	2,0	4	3	0,8230	-26	2,541	20,6	0,9
340	50	PP GO 20	3,0	210	4	0,8251	-26	2,575	28,4	1,4
340	50	KGO	3,0	6	3	0,8317	-28	2,406	28,4	1,3
340	50	PP GO 30	3,0	14	3	0,8197	-24	2,751	19,9	0,9
340	50	PP GO 30	2,0	6	3	0,8176	-24	2,710	16,9	0,6
340	50	PP GO 30	1,0	1	2	0,8138	-24	2,658	11,2	0,3
340	50	PP GO AA	1,0	1	3	0,7913	-18	3,724	0,9	0,0
340	50	PP GO 50	1,0	2	2	0,8051	-22	2,947	7,1	0,1
340	50	PP GO 50	2,0	2	3	0,8083	-22	2,968	11,1	0,4
340	50	PP GO 50	3,0	3	3	0,8099	-22	2,985	12,5	0,5

20. Melléklet (folytatás)
A keletkezett céltermékek főbb tulajdonságai

Hőmérséklet, °C	Nyomás, bar	Alapanyag jele	LHSV, h^{-1}	Kéntartalom, mg/kg	Nitrogéntartalom, mg/kg	Sűrűség, g/cm^3	CFPP, °C	Viszkozitás, mm^2/s	Összes aromástartalom, %	Többgyűrűs aromástartalom, %
360	50	PP GO 30	3,0	2	2	0,8174	-25	2,609	18,9	1,2
360	50	PP GO 30	2,0	2	3	0,8162	-25	2,576	16,6	1,0
360	50	PP GO 30	1,0	2	3	0,8107	-27	2,367	13,0	0,7
360	50	PP GO 20	1,0	2	3	0,8166	-28	2,313	16,3	0,9
360	50	PP GO 20	2,0	4	3	0,8223	-26	2,442	21,5	1,5
360	50	PP GO 20	3,0	2	2	0,8244	-27	2,497	23,2	1,7
360	50	PP GO 10	3,0	11	3	0,8269	-28	2,456	25,1	1,8
360	50	PP GO 10	2,0	1	2	0,8249	-27	2,404	22,3	1,6
360	50	PP GO 10	1,5	2	2	0,8238	-27	2,388	21,7	1,5
360	50	PP GO 10	1,0	2	3	0,8211	-28	2,346	18,5	1,1
360	50	PP GO 5	1,0	2	2	0,8228	-28	2,302	19,1	1,1
360	50	PP GO 5	1,5	5	3	0,8254	-28	2,338	22,1	1,5
360	50	PP GO 5	2,0	2	3	0,8276	-28	2,371	24,6	1,8
360	50	PP GO 5	3,0	11	3	0,8295	-28	2,423	26,6	2,1
360	50	KGO	3,0	2	2	0,8322	-27	2,392	28,4	2,2
360	50	KGO	2,0	2	2	0,8303	-28	2,360	26,0	1,9
360	50	KGO	1,5	2	3	0,8289	-28	2,303	23,9	1,7
360	50	KGO	1,0	1	3	0,8259	-29	2,272	21,8	1,5
360	50	PP GO AA	3,0	2	3	0,7887	-18	2,778	1,4	0,6
360	50	PP GO AA	2,0	7	3	0,7871	-19	2,706	1,2	0,5
360	50	PP GO AA	1,5	2	4	0,7860	-21	2,846	1,0	0,5
360	50	PP GO AA	1,0	2	3	0,7855	-23	2,936	0,9	0,4
360	35	KGO	3,0	4	3	0,8349	-27	3,356	31,6	4,0

21. Melléklet
A lejátszódott hidrogénezési reakciók hatékonysága

Hőmérséklet, °C	Nyomás, bar	Alapanyag jele	LHSV, h^{-1}	Kéneltávolítás hatásfoka, %	Többgyűrűs aromástelítési hatékonyság, %
300	50	KGO	3,0	97,3	88,1
300	50	KGO	2,0	98,6	95,8
300	50	KGO	1,0	99,7	97,8
300	50	PP GO 5	1,0	99,7	98,0
300	50	PP GO 5	2,0	98,5	95,6
300	50	PP GO 5	3,0	96,9	87,9
300	50	PP GO 10	3,0	96,8	88,2
300	50	PP GO 10	2,0	98,5	96,2
300	50	PP GO 10	1,0	99,7	98,0
300	50	PP GO 20	1,0	99,8	99,1
300	50	PP GO 20	2,0	99,2	97,7
300	50	PP GO 20	3,0	97,3	95,7
300	50	PP GO 30	3,0	97,5	95,4
300	50	PP GO 30	2,0	99,3	97,4
300	50	PP GO 30	1,0	99,8	98,9
300	50	PP GO AA	1,0	-	-
320	50	PP GO AA	1,0	-	-
320	50	PP GO 30	1,0	99,9	99,3
320	50	PP GO 30	2,0	99,8	96,9
320	50	PP GO 30	3,0	99,7	96,4
320	50	PP GO 20	3,0	99,7	93,1
320	50	PP GO 20	2,0	99,7	96,7
320	50	PP GO 20	1,0	99,9	98,7

21. Melléklet (folytatás)
A lejátszódott hidrogénezési reakciók hatékonysága

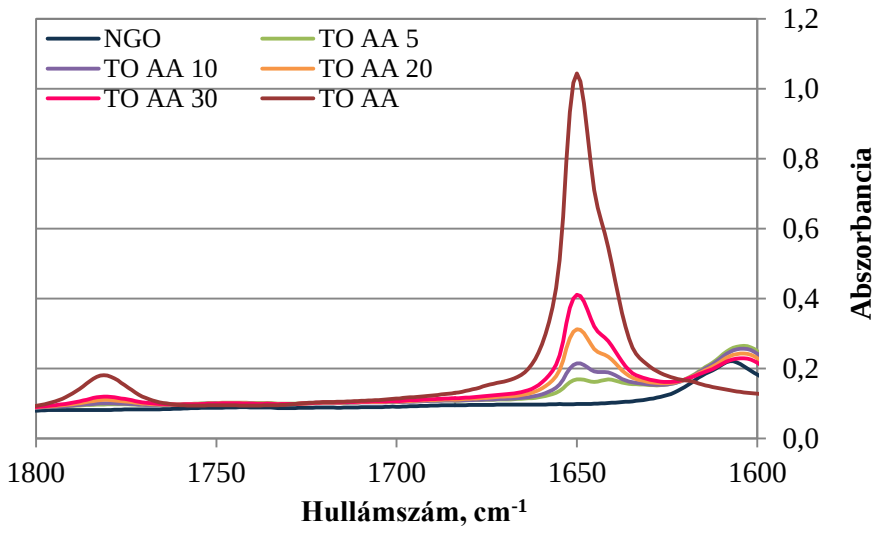
Hőmérséklet, °C	Nyomás, bar	Alapanyag jele	LHSV, h^{-1}	Kéneltávolítás hatásfoka, %	Többgyűrűs aromástelítési hatékonyság, %
320	50	PP GO 10	1,0	100,0	98,6
320	50	PP GO 10	2,0	99,6	92,6
320	50	PP GO 10	3,0	99,4	91,1
320	50	KGO	3,0	99,7	95,2
320	50	PP GO 5	3,0	99,0	89,1
320	50	PP GO 5	2,0	99,7	95,9
320	50	PP GO 5	1,0	99,9	98,3
340	50	PP GO 5	1,0	100,0	95,5
340	50	PP GO 5	2,0	99,9	91,6
340	50	PP GO 5	3,0	99,8	89,7
340	50	PP GO 10	3,0	99,9	90,1
340	50	PP GO 10	2,0	99,9	92,3
340	50	PP GO 10	1,0	99,9	96,0
340	50	PP GO 20	1,0	99,9	97,5
340	50	PP GO 20	2,0	99,9	91,3
340	50	PP GO 20	3,0	99,9	89,7
340	50	KGO	3,0	99,9	89,6
340	50	PP GO 30	3,0	99,9	89,2
340	50	PP GO 30	2,0	99,9	93,2
340	50	PP GO 30	1,0	100,0	96,0
340	50	PP GO AA	1,0	-	-
340	50	PP GO 50	1,0	99,9	95,5
340	50	PP GO 50	2,0	99,9	90,9
340	50	PP GO 50	3,0	99,9	88,9

21. Melléklet (folytatás)
A lejátszódott hidrogénezési reakciók hatékonysága

Hőmérséklet, °C	Nyomás, bar	Alapanyag jele	LHSV, h^{-1}	Kéneltávolítás hatásfoka, %	Többgyűrűs aromástelítési hatékonyság, %
360	50	PP GO 30	3,0	100,0	86,1
360	50	PP GO 30	2,0	100,0	88,2
360	50	PP GO 30	1,0	100,0	92,1
360	50	PP GO 20	1,0	99,9	90,9
360	50	PP GO 20	2,0	99,9	85,1
360	50	PP GO 20	3,0	99,9	83,6
360	50	PP GO 10	3,0	99,8	84,0
360	50	PP GO 10	2,0	99,9	86,1
360	50	PP GO 10	1,5	100,0	86,3
360	50	PP GO 10	1,0	100,0	90,5
360	50	PP GO 5	1,0	100,0	82,1
360	50	PP GO 5	1,5	99,9	84,3
360	50	PP GO 5	2,0	99,9	87,2
360	50	PP GO 5	3,0	99,8	90,7
360	50	KGO	3,0	100,0	82,3
360	50	KGO	2,0	100,0	85,1
360	50	KGO	1,5	100,0	86,3
360	50	KGO	1,0	100,0	87,9
360	50	PP GO AA	3,0	-	-
360	50	PP GO AA	2,0	-	-
360	50	PP GO AA	1,5	-	-
360	50	PP GO AA	1,0	-	-
360	35	KGO	3,0	99,9	67,6

22. Melléklet
Az alapanyagok MIR spektruma

Az alapanyagok MIR spektrumán a C=C kötés tartományában ebben az esetben is jól látható, hogy a krakktermék koncentrációjának növekedése az alapanyagban nagyobb abszorbanciájú csúcsokat eredményezett (ábra).



Ábra
Az alapanyagok C=C kötéseinek infravörös spektruma

23. Melléklet
A keletkezett termékek hozamai

Hőmérséklet, °C	Nyomás, bar	Alapanyag jele	Folyadékterhelés, h^{-1}	Gáztermék hozam, %	Cseppfolyós termékhozam, %
300	50	TO GO	3,0	0,7	99,3
300	50	TO AA 5	3,0	0,9	99,1
300	50	TO AA 5	2,0	1,2	98,8
300	50	TO AA 5	1,0	0,7	99,3
300	50	TO AA 20	1,0	0,9	99,1
300	50	TO AA 20	2,0	1,3	98,7
300	50	TO AA 20	3,0	0,7	99,3
300	50	TO AA 30	3,0	0,9	99,1
300	50	TO AA 30	2,0	1,3	98,7
300	50	TO AA 30	1,0	0,6	99,4
320	50	TO AA 30	1,0	0,8	99,2
320	50	TO AA 30	2,0	1,2	98,8
320	50	TO AA 30	3,0	0,5	99,5
320	50	TO GO	3,0	0,7	99,3
320	50	TO AA 20	3,0	1,1	98,9
320	50	TO AA 10	3,0	0,7	99,3
320	50	TO AA 10	2,0	0,8	99,2
320	50	TO AA 10	1,0	1,3	98,7
320	50	TO AA 5	1,0	0,8	99,2
320	50	TO AA 5	3,0	1,0	99,0
320	50	TO AA 5	2,0	1,5	98,5
330	50	TO AA 5	2,0	0,8	99,2
330	50	TO GO	2,0	0,9	99,1
330	50	TO AA 30	2,0	1,5	98,5
340	50	TO AA 30	2,0	0,7	99,3

23. Melléklet (folytatás)
A keletkezett termékek hozamai

Hőmérséklet, °C	Nyomás, bar	Alapanyag jele	Folyadékterhelés, h^{-1}	Gáztermék hozam, %	Cseppfolyós termékhozam, %
340	50	TO AA 30	1,0	0,8	99,2
340	50	TO AA 30	3,0	1,4	98,6
340	50	TO AA 20	3,0	0,6	99,4
340	50	TO AA 20	2,0	0,7	99,3
340	50	TO AA 20	1,0	1,3	98,7
340	50	TO AA 10	1,0	1,0	99,0
340	50	TO AA 10	2,0	1,3	98,7
340	50	TO AA 10	3,0	2,1	97,9
340	50	TO GO	3,0	1,0	99,0
340	50	TO AA 5	3,0	1,5	98,5
340	50	TO AA 5	1,0	2,4	97,6
340	50	TO AA 5	2,0	1,0	99,0
340	50 → 60	TO AA 30	2,0	1,4	98,6
340	60	TO GO	2,0	2,3	97,7
340	60 → 70	TO GO	2,0	0,9	99,1
340	70	TO AA 30	2,0	1,3	98,7
350	70 → 50	TO AA 30	2,0	2,2	97,8
350	50	TO GO	2,0	0,8	99,2
350	50	TO AA 5	2,0	1,2	98,8
360	50	TO AA 5	2,0	1,6	98,4
360	50	TO AA 5	1,0	2,2	97,8
360	50	TO AA 5	3,0	3,1	96,9
360	50	TO AA 20	3,0	1,7	98,3
360	50	TO AA 20	1,0	2,3	97,7
360	50	TO AA 30	1,0	3,2	96,8

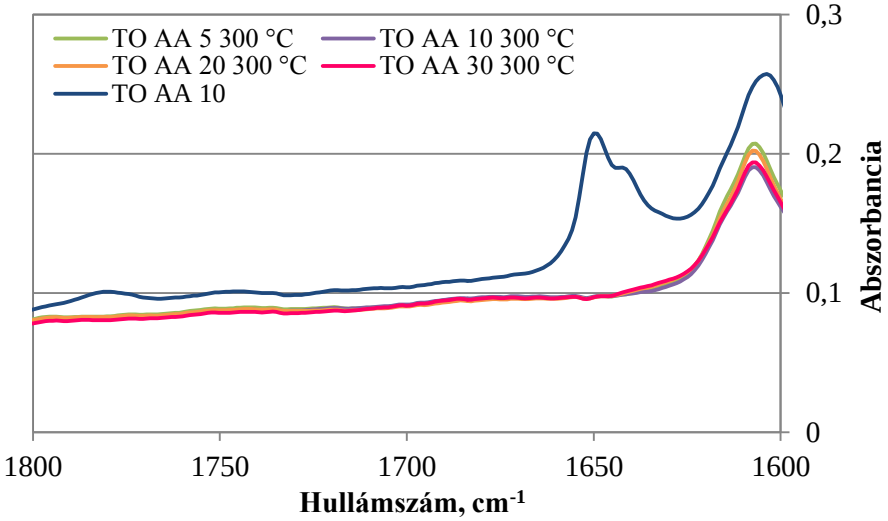
23. Melléklet (folytatás)
A keletkezett termékek hozamai

Hőmérséklet, °C	Nyomás, bar	Alapanyag jele	Folyadékterhelés, h^{-1}	Gáztermék hozam, %	Cseppfolyós termékhozam, %
360	50	TO AA 30	1,5	1,7	98,3
360	50	TO AA 30	2,0	2,3	97,7
360	50	TO AA 30	3,0	3,1	96,9
360	50	TO GO	3,0	1,6	98,4
360	50	TO AA	1,0	2,2	97,8
360	50 → 40	TO AA	2,0	3,0	97,0

24. Melléklet

A céltermékek MIR spektrumai

Az 1650 cm^{-1} körüli hullámszám-tartomány az olefinek telítését tükrözte itt is minden esetben.



Ábra

A TO AA 10 alapanyag és a céltermékek MIR spektruma az alapanyag összetétel és a hőmérséklet függvényében (1,0 h^{-1}, 50 bar, 400 Nm^3/m^3)

25. Melléklet

A céltermékek Engler desztillációs jellemzői, °C (3,0 h^{-1}, 400 Nm^3/m^3, 50 bar)

Hőmérséklet	300 °C					320 °C				340 °C				360 °C				
Alapanyag	**NGO**	**TO AA 5**	**TO AA 10**	**TO AA 20**	**TO AA 30**	**TO AA 30**	**TO AA 20**	**TO AA 5**	**NGO**	**NGO**	**TO AA 5**	**TO AA 10**	**TO AA 30**	**TO AA 30**	**TO AA 20**	**TO AA 10**	**TO AA 5**	**NGO**
0 ftf%	186	181	189	197	194	185	189	183	187	198	195	191	189	191	179	181	183	180
10 ftf%	204	204	206	212	211	204	208	206	206	215	216	209	204	211	199	200	205	200
20 ftf%	226	225	226	229	229	225	227	225	226	230	230	227	226	227	223	224	224	222
30 ftf%	242	241	242	245	243	240	243	241	242	245	245	242	241	242	238	239	241	238
40 ftf%	256	255	255	258	257	254	257	255	255	258	258	256	256	257	253	254	255	253
50 ftf%	270	269	270	273	271	268	271	268	269	271	271	269	269	269	266	267	269	266
60 ftf%	285	283	284	287	286	282	285	283	283	287	286	282	283	283	281	281	283	280
70 ftf%	300	300	301	304	302	298	302	299	299	303	302	298	298	299	297	299	300	296
80 ftf%	322	319	320	323	321	316	320	318	318	321	321	317	317	318	317	318	319	315
90 ftf%	343	342	343	344	345	341	346	342	343	346	345	342	342	342	343	342	343	340
100 ftf%	362	361	360	361	362	359	364	359	361	364	363	359	361	360	362	360	360	359

26. Melléklet
A céltermékek hidrogéntartalma és kenőképessége

Hőmérséklet, °C	Nyomás, bar	Alapanyag jele	Folyadékterhelés, h^{-1}	Hidrogéntartalom, %	Kopásnyom átmérő, µm
300	50	TO AA 5	1,0	13,48	454
300	50	TO AA 10	1,0	13,61	260
300	50	TO AA 20	1,0	13,70	251
300	50	TO AA 30	1,0	13,96	288
320	50	TO AA 30	1,0	14,02	264
320	50	TO AA 20	1,0	13,85	277
320	50	TO AA 10	1,0	13,74	270
320	50	TO AA 5	1,0	13,58	280
340	50	TO AA 5	1,0	13,72	544
340	50	TO AA 10	1,0	13,78	614
340	50	TO AA 20	1,0	14,01	601
340	50	TO AA 30	1,0	14,25	605
360	50	TO AA 30	1,0	14,22	600
360	50	TO AA 20	1,0	13,93	599
360	50	TO AA 10	1,0	13,81	604
360	50	TO AA 5	1,0	13,69	609
360	50	TO AA	1,0	14,61	646
340	50 → 60	TO AA 30	1,0	14,05	
340	60	TO GO	1,0	13,57	
340	60 → 70	TO GO	1,0	13,53	
340	70	TO AA 30	1,0	13,97	
350	70 → 50	TO AA 30	1,0	13,95	
360	50 → 40	TO GO	1,0	13,78	

27. Melléklet
A keletkezett céltermékek főbb tulajdonságai

Hőmérséklet, °C	Nyomás, bar	Alapanyag jele	LHSV, h^{-1}	Kéntartalom, mg/kg	Nitrogéntartalom, mg/kg	Sűrűség, g/cm^3	CFPP, °C	Viszkozitás, mm^2/s	Összes aromástartalom, %	Többgyűrűs aromástartalom, %
300	50	NGO	3,0	2324	87	0,8411	0	2,916	32,9	6,6
300	50	TO AA 5	3,0	2149	163	0,8385	0	2,941	31,5	6,2
300	50	TO AA 5	2,0	1379	124	0,8370	0	2,943	32,1	4,3
300	50	TO AA 5	1,0	500	44	0,8342	0	2,944	30,1	1,0
300	50	TO AA 20	1,0	352	38	0,8278	-1	3,070	24,9	0,7
300	50	TO AA 20	2,0	677	45	0,8284	-1	3,055	26,7	2,7
300	50	TO AA 20	3,0	1014	128	0,8293	-1	3,054	26,9	3,6
300	50	TO AA 30	3,0	608	82	0,8195	-1	3,242	20,1	2,2
300	50	TO AA 30	2,0	313	86	0,8252	-1	3,109	24,4	2,3
300	50	TO AA 30	1,0	285	30	0,8244	-1	3,123	23,5	0,7
320	50	TO AA 30	1,0	60	11	0,8227	-1	3,133	20,2	1,0
320	50	TO AA 30	2,0	134	17	0,8232	-1	3,129	22,7	1,6
320	50	TO AA 30	3,0	203	57	0,8232	-1	3,149	22,3	1,9
320	50	NGO	3,0	725	40	0,8377	0	2,893	33,0	3,7
320	50	TO AA 20	3,0	323	59	0,8283	-1	3,058	24,5	2,3
320	50	TO AA 10	3,0	271	66	0,8326	-1	2,973	27,8	2,9
320	50	TO AA 10	2,0	202	26	0,8324	0	2,922	28,1	2,4
320	50	TO AA 10	1,0	28	5	0,8309	0	2,954	26,6	1,6
320	50	TO AA 5	1,0	152	15	0,8329	0	2,928	27,3	1,7
320	50	TO AA 5	3,0	662	113	0,8356	-1	2,908	29,6	3,3
320	50	TO AA 5	2,0	223	8	0,8350	0	2,934	28,5	2,6
330	50	TO AA 5	2,0	82	14	0,8343	0	2,927	29,8	2,5
330	50	NGO	2,0	83	13	0,8369	0	2,893	29,1	2,4
330	50	TO AA 30	2,0	58	11	0,8226	-1	3,113	21,4	1,5
340	50	TO AA 30	2,0	33	9	0,8220	-1	3,120	20,1	1,5

27. Melléklet (folytatás)
A keletkezett céltermékek főbb tulajdonságai

Hőmérséklet, °C	Nyomás, bar	Alapanyag jele	LHSV, h^{-1}	Kéntartalom, mg/kg	Nitrogéntartalom, mg/kg	Sűrűség, g/cm^3	CFPP, °C	Viszkozitás, mm^2/s	Összes aromástartalom, %	Többgyűrűs aromástartalom, %
340	50	TO AA 30	1,0	6	3	0,8196	-2	3,095	16,5	0,9
340	50	TO AA 30	3,0	43	11	0,8225	-1	3,119	22,1	1,7
340	50	TO AA 20	3,0	114	12	0,8268	-1	3,037	24,3	2,0
340	50	TO AA 20	2,0	28	8	0,8262	-1	3,048	22,3	1,6
340	50	TO AA 20	1,0	4	3	0,8235	-1	3,027	18,7	1,1
340	50	TO AA 10	1,0	2	3	0,8271	0	2,914	21,1	1,2
340	50	TO AA 10	2,0	24	4	0,8303	0	2,928	26,5	2,2
340	50	TO AA 10	3,0	49	10	0,8315	-1	2,929	27,9	2,6
340	50	NGO	3,0	148	60	0,8369	0	2,874	31,6	3,0
340	50	TO AA 5	3,0	101	19	0,8346	0	2,945	29,0	2,7
340	50	TO AA 5	1,0	5	3	0,8307	0	2,870	24,6	1,7
340	50	TO AA 5	2,0	18	4	0,8332	0	2,896	28,7	2,4
340	50 → 60	TO AA 30	2,0	28	5	0,8209	-1	3,103	18,5	1,0
340	60	NGO	2,0	30	5	0,8342	1	2,834	27,6	1,9
340	60 → 70	NGO	2,0	45	6	0,8340	0	2,848	26,8	1,6
340	70	TO AA 30	2,0	50	7	0,8201	-1	3,114	17,2	0,8
350	70 → 50	TO AA 30	2,0	9	5	0,8201	-1	3,048	19,0	1,4
350	50	NGO	2,0	58	12	0,8340	0	2,825	27,6	2,4
350	50	TO AA 5	2,0	72	15	0,8320	0	2,849	27,4	2,5
360	50	TO AA 5	2,0	14	14	0,8311	-1	2,787	25,6	2,7
360	50	TO AA 5	1,0	5	4	0,8259	-2	2,657	21,3	1,7
360	50	TO AA 5	3,0	41	9	0,8316	-1	2,787	27,7	2,9
360	50	TO AA 20	3,0	41	10	0,8248	-1	2,936	22,4	2,2
360	50	TO AA 20	1,0	4	2	0,8197	-2	2,791	17,6	1,5
360	50	TO AA 30	1,0	3	3	0,8146	-2	2,845	14,6	1,1

27. Melléklet (folytatás)
A keletkezett céltermékek főbb tulajdonságai

Hőmérséklet, °C	Nyomás, bar	Alapanyag jele	LHSV, h^{-1}	Kéntartalom, mg/kg	Nitrogéntartalom, mg/kg	Sűrűség, g/cm^3	CFPP, °C	Viszkozitás, mm^2/s	Összes aromástartalom, %	Többgyűrűs aromástartalom, %
360	50	TO AA 30	1,5	2	3	0,8163	-2	2,908	16,0	1,3
360	50	TO AA 30	2,0	1	2	0,8175	-1	2,910	18,2	1,6
360	50	TO AA 30	3,0	7	3	0,8195	-1	2,994	20,4	1,9
360	50	NGO	3,0	59	12	0,8350	0	2,812	29,4	3,1
360	50	TO AA	1,0	1	2	0,7885	-13	3,193	1,9	0,0
360	50 → 40	NGO	2,0	4	3	0,8196	-2	2,982	19,9	2,4

28. Melléklet
A lejátszódott hidrogénezési reakciók hatékonysága

Hőmérséklet, °C	Nyomás, bar	Alapanyag jele	LHSV, h^{-1}	Kéneltávolítási hatásfok, %	Nitrogéneltávolítási hatásfok, %	Többgyűrűs aromástelítési hatékonyság, %
300	50	NGO	3,0	65,7	61,8	47,5
300	50	TO AA 5	3,0	67,2	22,7	46,2
300	50	TO AA 5	2,0	79,0	41,2	62,8
300	50	TO AA 5	1,0	92,4	79,1	91,4
300	50	TO AA 20	1,0	93,7	79,8	92,6
300	50	TO AA 20	2,0	87,8	76,1	73,5
300	50	TO AA 20	3,0	81,7	31,9	64,3
300	50	TO AA 30	3,0	87,5	34,1	74,1
300	50	TO AA 30	2,0	93,6	61,1	72,1
300	50	TO AA 30	1,0	94,2	82,0	92,0
320	50	TO AA 30	1,0	98,8	93,4	88,4
320	50	TO AA 30	2,0	97,3	89,8	81,4
320	50	TO AA 30	3,0	95,8	65,9	77,6
320	50	NGO	3,0	89,3	82,5	70,9
320	50	TO AA 20	3,0	94,2	68,6	76,6
320	50	TO AA 10	3,0	95,6	67,2	73,8
320	50	TO AA 10	2,0	96,7	67,2	78,3
320	50	TO AA 10	1,0	99,5	97,5	85,8
320	50	TO AA 5	1,0	97,7	92,9	85,4
320	50	TO AA 5	3,0	96,6	96,2	77,7
320	50	TO AA 5	2,0	89,9	46,4	71,3
330	50	TO AA 5	2,0	98,7	93,4	78,2
330	50	NGO	2,0	98,8	94,3	80,7
330	50	TO AA 30	2,0	98,8	94,4	81,8
340	50	TO AA 30	2,0	99,3	94,6	82,5

28. Melléklet (folytatás)
A lejátszódott hidrogénezési reakciók hatékonysága

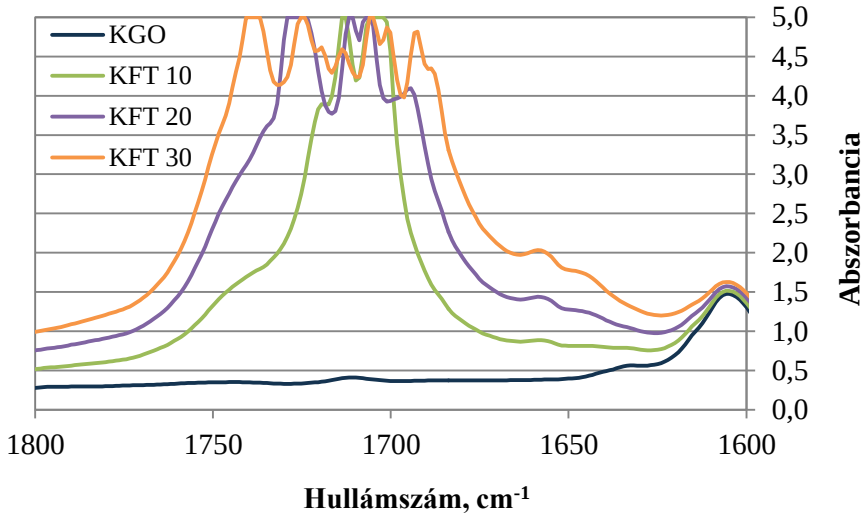
Hőmérséklet, °C	Nyomás, bar	Alapanyag jele	LHSV, h^{-1}	Kéneltávolítási hatásfok, %	Nitrogéneltávolítási hatásfok, %	Többgyűrűs aromástelítési hatékonyság, %
340	50	TO AA 30	1,0	99,9	98,2	88,7
340	50	TO AA 30	3,0	99,1	93,4	79,8
340	50	TO AA 20	3,0	97,9	93,6	80,2
340	50	TO AA 20	2,0	99,5	95,7	84,0
340	50	TO AA 20	1,0	99,9	98,4	89,0
340	50	TO AA 10	1,0	100,0	98,5	89,1
340	50	TO AA 10	2,0	99,6	98,0	80,6
340	50	TO AA 10	3,0	99,2	95,0	76,8
340	50	NGO	3,0	97,8	91,2	76,4
340	50	TO AA 5	3,0	98,5	91,0	76,3
340	50	TO AA 5	1,0	99,9	98,6	85,7
340	50	TO AA 5	2,0	99,7	98,1	79,2
340	50 → 60	TO AA 30	2,0	99,4	97,5	87,6
340	60	NGO	2,0	99,6	97,8	84,7
340	60 → 70	NGO	2,0	99,3	97,4	87,0
340	70	TO AA 30	2,0	99,0	96,4	90,8
350	70 → 50	TO AA 30	2,0	99,8	97,5	83,7
350	50	NGO	2,0	99,1	94,7	81,0
350	50	TO AA 5	2,0	98,9	92,9	87,7
360	50	TO AA 5	2,0	99,8	93,4	76,8
360	50	TO AA 5	1,0	99,9	98,1	85,4
360	50	TO AA 5	3,0	99,4	95,7	74,9
360	50	TO AA 20	3,0	99,3	94,7	77,8
360	50	TO AA 20	1,0	99,9	98,9	84,5
360	50	TO AA 30	1,0	99,9	98,2	87,1

28. Melléklet (folytatás)
A lejátszódott hidrogénezési reakciók hatékonysága

Hőmérséklet, °C	Nyomás, bar	Alapanyag jele	LHSV, h^{-1}	Kéneltávolítási hatásfok, %	Nitrogéneltávolítási hatásfok, %	Többgyűrűs aromástelítési hatékonyság, %
360	50	TO AA 30	1,5	100,0	98,2	84,6
360	50	TO AA 30	2,0	100,0	98,8	80,8
360	50	TO AA 30	3,0	99,9	98,2	77,2
360	50	NGO	3,0	99,1	94,7	75,8
360	50	TO AA	1,0	-	-	-
360	50 → 40	NGO	2,0	99,9	99,9	85,6

29. Melléklet
Az alapanyagok MIR spektrumai

Az alapanyagok MIR spektrumán a C=O kötés rezgésének tartományában jól látható, hogy a csúcsok a nagy koncentráció miatt telítésbe mennek át, de a koncentráció növekedése nagyobb abszorbanciájú csúcsokat eredményez (ábra).



Ábra
Az alapanyagok C=O kötéseinek infravörös spektruma

30. Melléklet
A keletkezett termékek hozamai

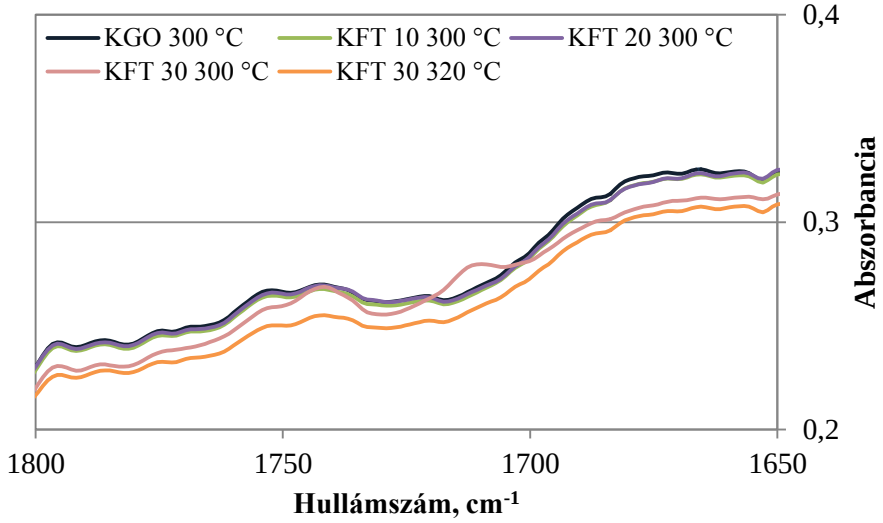
Hőmérséklet, °C	Nyomás, bar	Alapanyag jele	Folyadékterhelés, h^{-1}	Gáztermék hozam, %	Céltermékhozam, %	Víz, %
300	50	KGO	3,0	0,6	99,4	-
300	50	KGO	2,0	0,8	99,2	-
300	50	KGO	1,0	1,2	98,8	-
300	50	KFT 10	1,0	1,6	98,1	0,3
300	50	KFT 10	2,0	1,3	98,4	0,3
300	50	KFT 10	3,0	1,1	98,6	0,3
300	50	KFT 20	3,0	1,8	97,4	0,8
300	50	KFT 20	1,0	2,3	96,9	0,8
300	50	KFT 30	1,0	2,9	95,7	1,4
300	50	KFT 30	2,0	2,6	96,0	1,4
300	50	KFT 30	3,0	2,5	96,2	1,3
320	50	KFT 30	3,0	2,7	96,0	1,3
320	50	KFT 30	2,0	2,8	95,9	1,3
320	50	KFT 30	1,0	3,4	95,3	1,3
320	50	KFT 20	1,0	2,8	96,5	0,7
320	50	KFT 20	3,0	2,1	97,2	0,7
320	50	KFT 10	3,0	1,2	98,5	0,3
320	50	KFT 10	2,0	1,4	98,3	0,3
320	50	KFT 10	1,0	1,9	97,8	0,3
320	50	KGO	1,0	1,4	98,6	-
320	50	KGO	2,0	0,9	99,1	-
320	50	KGO	3,0	0,8	99,2	-
340	50	KGO	3,0	1,2	98,8	-
340	50	KGO	2,0	1,5	98,5	-
340	50	KGO	1,0	2,4	97,6	-

30. Melléklet (folytatás)
A keletkezett termékek hozamai

Hőmérséklet, °C	Nyomás, bar	Alapanyag jele	Folyadékterhelés, h^{-1}	Gáztermék hozam, %	Céltermékhozam, %	Víz, %
340	50	KFT 10	1,0	2,9	96,9	0,2
340	50	KFT 10	2,0	2,0	97,8	0,2
340	50	KFT 10	3,0	1,5	98,3	0,2
340	50	KFT 20	3,0	2,4	97,0	0,6
340	50	KFT 20	1,0	3,7	95,7	0,6
340	50	KFT 30	1,0	4,4	94,5	1,1
340	50	KFT 30	2,0	3,5	95,4	1,1
340	50	KFT 30	3,0	3,1	95,8	1,1
360	50	KFT 30	3,0	3,8	95,1	1,1
360	50	KFT 30	2,0	4,5	94,5	1,0
360	50	KFT 30	1,0	5,3	93,7	1,0
360	50	KFT 20	1,0	4,6	94,9	0,5
360	50	KFT 20	3,0	3,1	96,3	0,6
360	50	KFT 10	3,0	2,3	97,5	0,2
360	50	KFT 10	2,0	2,8	97,0	0,2
360	50	KFT 10	1,0	3,7	96,1	0,2
360	50	KGO	1,0	3,2	96,8	-
360	50	KGO	3,0	1,6	98,4	-
380	50	KFT 30	2,0	6,4	92,6	1,0
380	50	KFT 30	1,0	7,2	91,8	1,0
380	50	KFT 10	1,0	6,3	93,5	0,2
380	50	KFT 10	2,0	5,3	94,5	0,2

31. Melléklet
A céltermékek MIR spektrumai

A karbonsavak közeli infravörös spektrumán 1730 – 1700 cm^{-1} hullámszám-tartományban jól azonosítható a C=O kettőskötés rezgése [186]. Az olajsav esetén ez a csúcs 1710 cm^{-1} hullámszámnál jelentkezett. Ezért felvettem a céltermékek MIR spektrumát is (ábra). Az 1710 cm^{-1} körüli hullámszám-tartomány alapján megállapítottam, hogy a zsírsavak konverziója minden esetben teljes mértékben végbement.



Ábra
A céltermékek MIR spektruma az alapanyag összetétel és a hőmérséklet függvényében
(1,0 h^{-1}, 50 bar, 600 Nm^3/m^3)

32. Melléklet

A céltermékek Engler desztillációs jellemzői, °C (3,0 h^{-1}, 600 Nm^3/m^3, 50 bar)

Hőmérséklet	**300 °C**			**320 °C**			**340 °C**			**360 °C**			**380 °C**		
Alapanyag	**KFT 10**	**KFT 20**	**KFT 30**	**KFT 30**	**KFT 20**	**KFT 10**	**KFT 10**	**KFT 20**	**KFT 30**	**KFT 30**	**KFT 20**	**KFT 10**	**KFT 10**	**KFT 20**	**KFT 30**
0 ftf%	210	212	212	230	203	205	180	173	181	171	184	165	171	160	179
10 ftf%	222	223	224	237	220	220	203	200	208	209	217	207	210	200	204
20 ftf%	235	238	241	250	236	240	224	224	230	231	233	236	233	226	225
30 ftf%	246	248	252	260	250	254	236	236	242	244	250	250	246	240	237
40 ftf%	253	257	261	268	259	263	247	246	251	253	257	258	255	249	246
50 ftf%	259	264	269	276	266	271	253	254	259	262	265	266	259	256	253
60 ftf%	266	271	276	283	275	279	261	261	267	270	274	275	268	262	260
70 ftf%	273	279	285	290	283	287	268	269	276	278	283	282	277	271	268
80 ftf%	282	288	293	296	291	298	279	279	286	287	292	291	285	281	277
90 ftf%	297	302	305	307	303	308	294	295	303	298	304	302	291	292	291
100 ftf%	312	317	320	326	321	321	311	313	315	307	316	316	292	301	306

33. Melléklet
A céltermékek hidrogéntartalma és kenőképessége

Hőmérséklet, °C	Nyomás, bar	Alapanyag jele	Folyadékterhelés, h^{-1}	Hidrogéntartalom, %	Kopásnyom átmérő, µm
300	50	KGO	1,0	13,69	371
300	50	KFT 10	1,0	13,69	376
300	50	KFT 20	1,0	13,67	159
300	50	KFT 30	1,0	13,73	166
320	50	KFT 30	1,0	13,93	215
320	50	KFT 20	1,0	13,82	232
320	50	KFT 10	1,0	13,74	265
320	50	KGO	1,0	13,64	313
340	50	KGO	1,0	13,75	627
340	50	KFT 10	1,0	13,85	621
340	50	KFT 20	1,0	13,93	635
340	50	KFT 30	1,0	13,92	596
360	50	KFT 30	1,0	13,87	546
360	50	KFT 20	1,0	13,79	539
360	50	KFT 10	1,0	13,74	583
360	50	KGO	1,0	13,66	619
380	50	KGO	1,0	13,54	
380	50	KFT 10	1,0	13,63	
380	50	KFT 20	1,0	13,69	
380	50	KFT 30	1,0	13,75	

34. Melléklet
A keletkezett céltermékek főbb tulajdonságai

Hőmérséklet, °C	Nyomás, bar	Alapanyag jele	LHSV, h^{-1}	Kéntartalom, mg/kg	Nitrogéntartalom, mg/kg	Sűrűség, g/cm^3	CFPP, °C	Viszkozitás, mm^2/s	Összes aromástartalom, %	Többgyűrűs aromástartalom, %
300	50	KGO	3,0	72	4	0,8355	-30	2,911	35,3	0,5
300	50	KGO	2,0	36	4	0,8348	-30	2,598	33,1	1,0
300	50	KGO	1,0	8	3	0,8314	-30	2,652	25,7	0,1
300	50	KFT 10	1,0	15	4	0,8294	-15	2,751	24,7	0,1
300	50	KFT 10	2,0	57	4	0,8316	-14	2,788	30,5	1,1
300	50	KFT 10	3,0	195	5	0,8349	-17	2,858	33,0	0,7
300	50	KFT 20	3,0	354	11	0,8310	0	3,047	29,4	1,9
300	50	KFT 20	1,0	33	4	0,8296	-8	3,094	25,5	0,2
300	50	KFT 30	1,0	66	5	0,8249	-2	2,997	22,8	0,2
300	50	KFT 30	2,0	249	11	0,8274	24	3,201	25,1	1,4
300	50	KFT 30	3,0	413	19	0,8294	15	3,124	25,9	2,0
320	50	KFT 30	3,0	102	10	0,8274	-4	3,270	25,0	1,4
320	50	KFT 30	2,0	36	6	0,8261	-4	3,128	24,0	0,4
320	50	KFT 30	1,0	14	5	0,8235	-5	2,959	19,3	0,5
320	50	KFT 20	1,0	18	4	0,8253	-9	2,833	21,2	0,2
320	50	KFT 20	3,0	56	5	0,829	-8	2,791	28,3	0,5
320	50	KFT 10	3,0	35	4	0,8371	-15	2,711	31,2	0,5
320	50	KFT 10	2,0	26	5	0,831	-17	2,725	29,1	0,4
320	50	KFT 10	1,0	15	4	0,8272	-16	2,606	25,3	1,2
320	50	KGO	1,0	5	4	0,8295	-33	2,444	24,2	0,2
320	50	KGO	2,0	7	4	0,8325	-33	2,473	29,9	0,4
320	50	KGO	3,0	15	4	0,8343	-35	2,491	33,0	0,6
340	50	KGO	3,0	4	4	0,8324	-34	2,425	29,7	1,3
340	50	KGO	2,0	2	4	0,8301	-31	2,402	26,3	0,9
340	50	KGO	1,0	2	4	0,8253	-36	2,323	19,5	0,6

34. Melléklet (folytatás)
A keletkezett céltermékek főbb tulajdonságai

Hőmérséklet, °C	Nyomás, bar	Alapanyag jele	LHSV, h^{-1}	Kéntartalom, mg/kg	Nitrogéntartalom, mg/kg	Sűrűség, g/cm^3	CFPP, °C	Viszkozitás, mm^2/s	Összes aromástartalom, %	Többgyűrűs aromástartalom, %
340	50	KFT 10	1,0	5	4	0,8236	-18	2,470	18,7	0,3
340	50	KFT 10	2,0	31	5	0,8263	-16	2,466	24,0	0,9
340	50	KFT 10	3,0	19	4	0,8319	-15	2,523	27,1	1,1
340	50	KFT 20	3,0	24	4	0,8264	-9	2,678	25,2	1,0
340	50	KFT 20	1,0	7	4	0,8213	-8	2,592	17,3	0,2
340	50	KFT 30	1,0	8	4	0,8191	-4	2,725	15,6	0,1
340	50	KFT 30	2,0	13	5	0,8226	-6	2,786	20,7	0,8
340	50	KFT 30	3,0	28	6	0,8260	-7	2,878	23,3	1,0
360	50	KFT 30	3,0	9	5	0,8235	-6	2,744	23,0	1,3
360	50	KFT 30	2,0	6	5	0,8211	-3	2,694	20,9	1,1
360	50	KFT 30	1,0	10	5	0,8178	-5	2,593	17,4	0,9
360	50	KFT 20	1,0	6	5	0,8206	-6	2,476	19,6	1,0
360	50	KFT 20	3,0	6	5	0,8271	-7	2,607	25,9	1,5
360	50	KFT 10	3,0	4	4	0,8341	-14	2,468	27,8	1,8
360	50	KFT 10	2,0	5	4	0,8273	-14	2,439	25,4	1,5
360	50	KFT 10	1,0	3	3	0,8232	-20	2,291	21,9	1,3
360	50	KGO	1,0	3	3	0,8247	-32	2,127	22,8	1,3
360	50	KGO	3,0	2	3	0,8318	-33	2,316	30,3	2,3
380	50	KFT 30	2,0	4	5	0,8235	-6	2,685	25,7	2,2
380	50	KFT 30	1,0	5	5	0,8189	-5	2,531	23,0	0,9
380	50	KFT 10	1,0	2	3	0,8260	-14	2,341	27,1	1,5
380	50	KFT 10	2,0	3	3	0,8285	-17	2,395	29,4	2,1

35. Melléklet
A lejátszódott hidrogénezési reakciók hatékonysága

Hőmérséklet, °C	Nyomás, bar	Alapanyag jele	LHSV, h^{-1}	Kéneltávolítási hatásfok, %	Többgyűrűs aromástelítési hatékonyság, %
300	50	KGO	3,0	98,8	93,9
300	50	KGO	2,0	99,4	87,6
300	50	KGO	1,0	99,9	99,3
300	50	KFT 10	1,0	99,7	99,0
300	50	KFT 10	2,0	98,9	85,2
300	50	KFT 10	3,0	96,3	90,6
300	50	KFT 20	3,0	92,2	71,3
300	50	KFT 20	1,0	99,3	96,7
300	50	KFT 30	1,0	98,3	97,0
300	50	KFT 30	2,0	93,6	75,8
300	50	KFT 30	3,0	89,3	63,6
320	50	KFT 30	3,0	97,4	75,8
320	50	KFT 30	2,0	99,1	93,7
320	50	KFT 30	1,0	99,6	90,9
320	50	KFT 20	1,0	99,6	97,4
320	50	KFT 20	3,0	98,8	92,6
320	50	KFT 10	3,0	99,3	84,2
320	50	KFT 10	2,0	99,5	92,8
320	50	KFT 10	1,0	99,7	94,6
320	50	KGO	1,0	99,9	97,7
320	50	KGO	2,0	99,9	95,0
320	50	KGO	3,0	99,7	93,1
340	50	KGO	3,0	99,9	84,3
340	50	KGO	2,0	100,0	89,1
340	50	KGO	1,0	100,0	92,3

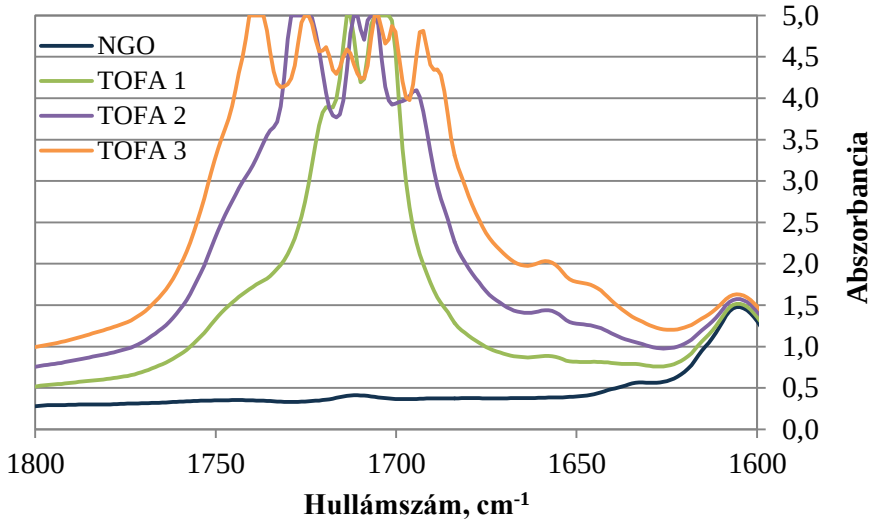
35. Melléklet (folytatás)
A lejátszódott hidrogénezési reakciók hatékonysága

Hőmérséklet, °C	Nyomás, bar	Alapanyag jele	LHSV, h^{-1}	Kéneltávolítási hatásfok, %	Többgyűrűs aromástelítési hatékonyság, %
340	50	KFT 10	1,0	99,9	96,4
340	50	KFT 10	2,0	99,4	88,0
340	50	KFT 10	3,0	99,6	85,0
340	50	KFT 20	3,0	99,5	84,9
340	50	KFT 20	1,0	99,8	96,7
340	50	KFT 30	1,0	99,8	97,5
340	50	KFT 30	2,0	99,7	86,1
340	50	KFT 30	3,0	99,3	81,8
360	50	KFT 30	3,0	99,8	76,3
360	50	KFT 30	2,0	99,8	80,5
360	50	KFT 30	1,0	99,7	83,3
360	50	KFT 20	1,0	99,9	84,3
360	50	KFT 20	3,0	99,9	77,3
360	50	KFT 10	3,0	99,9	75,6
360	50	KFT 10	2,0	99,9	79,6
360	50	KFT 10	1,0	99,9	82,1
360	50	KGO	1,0	100,0	84,1
360	50	KGO	3,0	99,9	72,4
380	50	KFT 30	2,0	99,9	62,3
380	50	KFT 30	1,0	99,9	84,0
380	50	KFT 10	1,0	100,0	80,8
380	50	KFT 10	2,0	99,9	73,2

36. Melléklet

Az alapanyagok MIR spektruma

Az alapanyagok MIR spektrumán a C=O kötés tartományában itt is látható, hogy a csúcsok a nagy koncentráció miatt telítésbe mennek át, de a koncentráció növekedése nagyobb abszorbanciájú csúcsokat eredményez (ábra).



Ábra

Az alapanyagok C=O kötéseinek infravörös spektruma

37. Melléklet
A keletkezett termékek hozamai

Hőmérséklet, °C	Nyomás, bar	Alapanyag jele	Folyadékterhelés, h^{-1}	Gáztermék hozam, %	Céltermékhozam, %	Víz, %
300	50	NGO	3,0	0,8	99,2	-
300	50	NGO	2,0	1,0	99,0	-
300	50	NGO	1,0	1,3	98,7	-
300	50	TOFA 1	1,0	1,7	98,0	0,3
300	50	TOFA 1	2,0	1,4	98,3	0,3
300	50	TOFA 1	3,0	1,2	98,5	0,3
300	50	TOFA 2	3,0	1,7	97,3	1,0
300	50	TOFA 2	2,0	2,0	97,1	0,9
300	50	TOFA 2	1,0	2,3	96,8	0,9
300	50	TOFA 3	1,0	2,9	95,6	1,5
300	50	TOFA 3	2,0	2,6	96,0	1,4
300	50	TOFA 3	3,0	2,4	96,2	1,4
320	50	TOFA 1	1,0	2,0	97,7	0,3
320	50	TOFA 1	2,0	1,5	98,2	0,3
320	50	TOFA 1	3,0	1,3	98,4	0,3
320	50	TOFA 2	3,0	2,0	97,1	0,9
320	50	TOFA 2	2,0	2,1	97,0	0,9
320	50	TOFA 2	1,0	2,7	96,4	0,9
320	50	TOFA 3	1,0	3,2	95,3	1,5
320	50	TOFA 3	2,0	2,9	95,8	1,3
320	50	TOFA 3	3,0	2,6	96,0	1,4
320	50	NGO	1,0	1,4	98,6	-
320	50	NGO	2,0	1,0	99,0	-
320	50	NGO	3,0	0,9	99,1	-
340	50	NGO	3,0	1,2	98,8	-

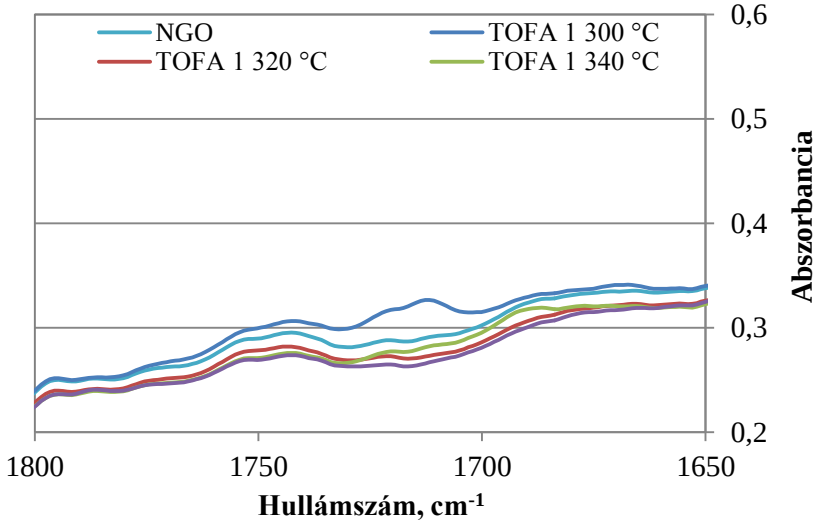
37. Melléklet (folytatás)
A keletkezett termékek hozamai

Hőmérséklet, °C	Nyomás, bar	Alapanyag jele	Folyadékterhelés, h^{-1}	Gáztermék hozam, %	Céltermékhozam, %	Víz, %
340	50	NGO	2,0	1,5	98,5	-
340	50	NGO	1,0	2,3	97,7	-
340	50	TOFA 1	1,0	2,9	96,8	0,3
340	50	TOFA 1	2,0	2,0	97,7	0,3
340	50	TOFA 1	3,0	1,5	98,2	0,3
340	50	TOFA 2	3,0	2,2	96,9	0,9
340	50	TOFA 2	2,0	2,6	96,5	0,9
340	50	TOFA 2	1,0	3,5	95,6	0,9
340	50	TOFA 3	1,0	4,1	94,4	1,5
340	50	TOFA 3	2,0	3,4	95,3	1,3
340	50	TOFA 3	3,0	2,9	95,8	1,3
360	50	TOFA 1	1,0	3,7	96,0	0,3
360	50	TOFA 1	2,0	2,8	96,9	0,3
360	50	TOFA 1	3,0	2,3	97,4	0,3
360	50	TOFA 2	3,0	2,9	96,2	0,9
360	50	TOFA 2	2,0	3,5	95,6	0,9
360	50	TOFA 2	1,0	4,4	94,8	0,8
360	50	TOFA 3	1,0	5,0	93,6	1,4
360	50	TOFA 3	2,0	4,2	94,5	1,3
360	50	TOFA 3	3,0	3,0	95,8	1,2
360	50	NGO	3,0	1,8	98,2	-
360	50	NGO	2,0	2,4	97,6	-
360	50	NGO	1,0	3,3	96,7	-
380	50	TOFA 1	1,0	7,1	92,6	0,3
380	50	TOFA 1	2,0	6,0	93,7	0,3

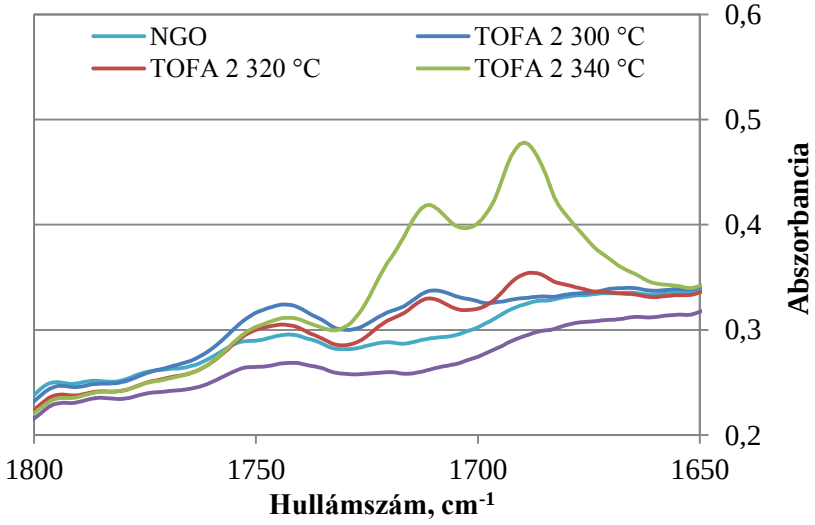
37. Melléklet (folytatás)
A keletkezett termékek hozamai

Hőmérséklet, °C	Nyomás, bar	Alapanyag jele	Folyadékterhelés, h^{-1}	Gáztermék hozam, %	Céltermékhozam, %	Víz, %
380	50	TOFA 1	3,0	5,6	94,1	0,3
380	50	TOFA 2	3,0	5,4	93,8	0,8
380	50	TOFA 2	2,0	6,0	93,2	0,8
380	50	TOFA 2	1,0	6,9	92,3	0,8
380	50	TOFA 3	1,0	7,4	91,4	1,2
380	50	TOFA 3	2,0	6,6	92,2	1,2
380	50	TOFA 3	3,0	6,0	92,8	1,2
380	50	NGO	3,0	3,6	96,4	-
380	50	NGO	2,0	4,2	95,8	-
380	50	NGO	1,0	5,1	94,9	-

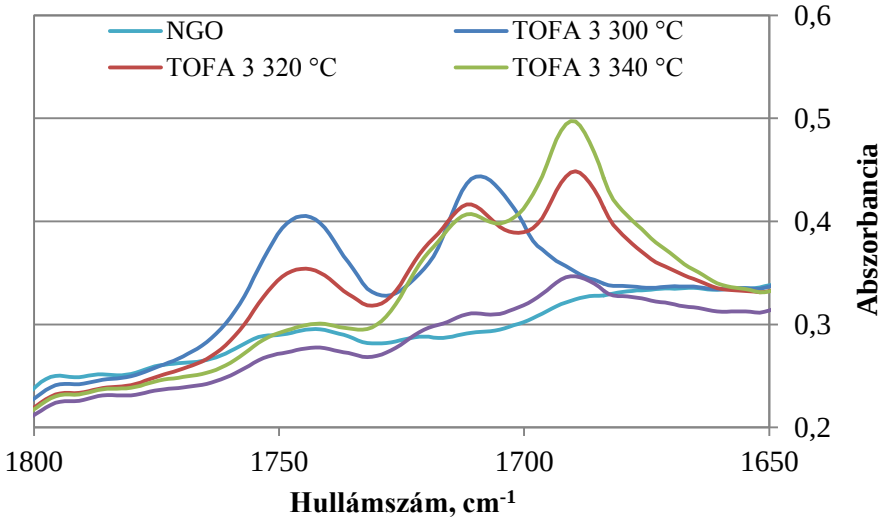
38. Melléklet
A céltermékek MIR spektrumai



Ábra
A TOFA 1 alapanyagból előállított céltermékek C=O kötéseinek infravörös spektruma (50 bar, 1,0 h^{-1}, 600 Nm^3/m^3)



Ábra
Az TOFA 2 alapanyagból előállított céltermékek C=O kötéseinek infravörös spektruma (50 bar, 1,0 h^{-1}, 600 Nm^3/m^3)



Ábra
Az TOFA 3 alapanyagból előállított céltermékek C=O kötéseinek infravörös spektruma (50 bar, 1,0 h^{-1}, 600 Nm^3/m^3)

39. Melléklet

A keletkezett céltermékek Engler desztillációs jellemzői, °C (3,0 h^{-1}, 600 Nm^3/m^3, 50 bar)

Hőmérséklet	300 °C		320 °C			340 °C			360 °C			380 °C		
Alapanyag	**TOFA 1**	**TOFA 2**	**TOFA 3**	**TOFA 2**	**TOFA 1**	**TOFA 1**	**TOFA 2**	**TOFA 3**	**TOFA 3**	**TOFA 2**	**TOFA 1**	**TOFA 1**	**TOFA 2**	**TOFA 3**
0 ftf%	174	189	199	198	204	183	183	174	199	165	192	192	171	182
10 ftf%	196	205	214	214	217	200	201	196	215	199	207	211	200	199
20 ftf%	223	226	232	235	238	222	223	221	235	229	230	233	230	221
30 ftf%	240	243	249	254	258	239	239	240	254	249	247	253	252	238
40 ftf%	255	258	262	268	271	253	254	253	267	263	261	267	267	252
50 ftf%	269	271	273	280	283	266	267	266	279	272	275	279	277	266
60 ftf%	283	285	287	292	291	281	282	281	291	284	287	291	286	281
70 ftf%	299	299	300	304	301	297	298	291	302	293	301	303	298	297
80 ftf%	318	314	316	317	314	316	317	298	318	303	319	317	307	316
90 ftf%	344	336	343	346	336	341	342	316	346	319	348	346	330	342
100 ftf%	363	354	359	351	338	362	365	338	353	323	364	368	334	364

40. Melléklet
A céltermékek hidrogéntartalma és kenőképessége

Hőmérséklet, °C	Nyomás, bar	Alapanyag jele	Folyadékterhelés, h^{-1}	Hidrogéntartalom, %	Kopásnyom átmérő, µm
300	50	NGO	1,0	13,31	348
300	50	TOFA 1	1,0	13,44	225
300	50	TOFA 2	1,0	13,57	159
300	50	TOFA 3	1,0	13,65	146
320	50	TOFA 1	1,0	13,46	247
320	50	TOFA 2	1,0	13,58	212
320	50	TOFA 3	1,0	13,72	204
320	50	NGO	1,0	13,36	359
340	50	NGO	1,0	13,61	380
340	50	TOFA 1	1,0	13,66	357
340	50	TOFA 2	1,0	13,72	411
340	50	TOFA 3	1,0	13,77	324
360	50	TOFA 1	1,0	13,71	433
360	50	TOFA 2	1,0	13,76	445
360	50	TOFA 3	1,0	13,93	451
360	50	NGO	1,0	13,59	453
380	50	NGO	1,0	13,49	
380	50	TOFA 1	1,0	13,61	
380	50	TOFA 2	1,0	13,66	
380	50	TOFA 3	1,0	13,83	

41. Melléklet
A keletkezett céltermékek főbb tulajdonságai

Hőmérséklet, °C	Nyomás, bar	Alapanyag jele	LHSV, h^{-1}	Kéntartalom, mg/kg	Nitrogéntartalom, mg/kg	Sűrűség, g/cm^3	CFPP, °C	Viszkozitás, mm^2/s	Összes aromástartalom, %	Többgyűrűs aromástartalom, %
300	50	NGO	3,0	1812	145	0,8398	2	2,868	34,7	5,5
300	50	NGO	2,0	1415	120	0,8397	2	2,940	35,0	4,6
300	50	NGO	1,0	599	58	0,8374	1	2,890	34,0	2,6
300	50	TOFA 1	1,0	386	87	0,8366	-1	3,118	32,3	3,0
300	50	TOFA 1	2,0	1344	130	0,8392	0	3,066	32,7	4,9
300	50	TOFA 1	3,0	1635	143	0,8397	-2	3,116	32,0	6,3
300	50	TOFA 2	3,0	1583	131	0,8406	8	3,278	28,3	5,6
300	50	TOFA 2	2,0	420	157	0,8360	-1	3,282	28,8	4,6
300	50	TOFA 2	1,0	379	92	0,8344	-1	3,330	28,7	2,8
300	50	TOFA 3	1,0	376	96	0,8320	1	3,458	25,9	2,8
300	50	TOFA 3	2,0	417	156	0,8346	12	3,589	25,4	4,2
300	50	TOFA 3	3,0	1542	166	0,8400	43	3,782	25,2	5,1
320	50	TOFA 1	3,0	270	36	0,8333	-1	3,126	29,0	1,9
320	50	TOFA 1	2,0	352	87	0,8360	-2	3,170	31,1	3,0
320	50	TOFA 1	1,0	387	141	0,8377	-2	3,229	31,2	4,0
320	50	TOFA 2	1,0	416	132	0,8364	-1	3,324	28,6	3,7
320	50	TOFA 2	2,0	368	97	0,8346	-2	3,327	28,6	2,9
320	50	TOFA 2	3,0	284	46	0,8316	-1	3,173	27,2	1,9
320	50	TOFA 3	1,0	244	42	0,8287	1	3,289	23,7	1,4
320	50	TOFA 3	2,0	367	93	0,8310	0	3,364	25,0	2,6
320	50	TOFA 3	3,0	388	116	0,8349	3	3,434	25,2	3,1
320	50	NGO	1,0	194	30	0,8364	-4	2,929	32,1	2,0
320	50	NGO	2,0	377	98	0,8381	0	2,885	34,2	3,2
320	50	NGO	3,0	743	106	0,8395	0	2,932	34,4	4,0
340	50	NGO	3,0	288	72	0,8380	0	2,917	33,5	3,1

41. Melléklet (folytatás)
A keletkezett céltermékek főbb tulajdonságai

Hőmérséklet, °C	Nyomás, bar	Alapanyag jele	LHSV, h^{-1}	Kéntartalom, mg/kg	Nitrogéntartalom, mg/kg	Sűrűség, g/cm^3	CFPP, °C	Viszkozitás, mm^2/s	Összes aromástartalom, %	Többgyűrűs aromástartalom, %
340	50	NGO	2,0	197	39	0,8365	0	2,874	32,3	2,6
340	50	NGO	1,0	52	11	0,8348	1	2,904	29,1	2,0
340	50	TOFA 1	1,0	71	13	0,8307	-2	3,001	25,6	1,6
340	50	TOFA 1	2,0	246	33	0,8339	-3	3,029	29,8	2,4
340	50	TOFA 1	3,0	286	58	0,8359	-1	3,103	31,0	2,9
340	50	TOFA 2	3,0	294	71	0,8338	1	3,318	28,3	2,7
340	50	TOFA 2	2,0	238	44	0,8328	-1	3,252	27,4	2,2
340	50	TOFA 2	1,0	95	21	0,8299	-1	3,167	24,5	1,6
340	50	TOFA 3	1,0	50	22	0,8293	1	3,073	23,3	1,3
340	50	TOFA 3	2,0	199	41	0,8295	3	3,328	24,3	1,9
340	50	TOFA 3	3,0	295	63	0,8296	1	3,265	24,8	2,4
360	50	TOFA 1	1,0	20	7	0,8282	-1	2,857	24,2	2,0
360	50	TOFA 1	2,0	43	7	0,8315	-2	2,859	28,2	2,6
360	50	TOFA 1	3,0	79	16	0,8359	-1	2,924	29,9	3,1
360	50	TOFA 2	1,0	130	29	0,8314	0	3,047	27,9	3,1
360	50	TOFA 2	2,0	60	16	0,8309	2	3,126	27,0	2,9
360	50	TOFA 2	3,0	25	13	0,8277	3	3,011	23,7	2,0
360	50	TOFA 3	3,0	17	11	0,8243	8	3,103	21,1	1,7
360	50	TOFA 3	2,0	48	13	0,8424	7	3,215	24,1	2,4
360	50	TOFA 3	1,0	111	25	0,8284	3	3,220	25,2	2,8
360	50	NGO	1,0	93	22	0,8368	-1	2,872	33,2	3,6
360	50	NGO	2,0	41	11	0,8353	-1	2,823	31,6	3,1
360	50	NGO	3,0	11	4	0,8325	-1	2,799	27,5	2,2
380	50	TOFA 1	1,0	10	4	0,8236	-5	2,478	26,3	1,7
380	50	TOFA 1	2,0	35	5	0,8288	-5	2,678	29,3	3,1

41. Melléklet (folytatás)
A keletkezett céltermékek főbb tulajdonságai

Hőmérséklet, °C	Nyomás, bar	Alapanyag jele	LHSV, h^{-1}	Kéntartalom, mg/kg	Nitrogéntartalom, mg/kg	Sűrűség, g/cm^3	CFPP, °C	Viszkozitás, mm^2/s	Összes aromástartalom, %	Többgyűrűs aromástartalom, %
380	50	TOFA 1	3,0	69	9	0,8310	-3	2,743	30,4	4,2
380	50	TOFA 2	3,0	115	21	0,8284	-3	2,895	28,0	3,8
380	50	TOFA 2	2,0	42	11	0,8258	-3	2,785	27,1	2,6
380	50	TOFA 2	1,0	12	8	0,8213	-5	2,605	25,0	1,3
380	50	TOFA 3	1,0	11	7	0,8194	-4	2,690	23,6	1,3
380	50	TOFA 3	2,0	39	9	0,8254	-6	2,890	25,7	3,2
380	50	TOFA 3	3,0	101	19	0,8250	-2	3,031	25,2	3,6
380	50	NGO	3,0	72	15	0,8360	-3	2,724	33,4	5,1
380	50	NGO	2,0	30	9	0,8340	-3	2,686	32,4	3,2
380	50	NGO	1,0	5	4	0,8291	-4	2,489	30,3	1,7

42. Melléklet
A lejátszódott hidrogénezési reakciók hatékonysága

Hőmérséklet, °C	Nyomás, bar	Alapanyag jele	LHSV, h^{-1}	Kéneltávolítási hatásfok, %	Nitrogéneltávolítási hatásfok, %	Többgyűrűs aromástelítési hatékonyság, %
300	50	NGO	3,0	75,5	41,1	56,0
300	50	NGO	2,0	80,9	51,2	63,2
300	50	NGO	1,0	91,9	76,4	79,2
300	50	TOFA 1	1,0	90,2	60,8	73,7
300	50	TOFA 1	2,0	80,0	41,4	57,0
300	50	TOFA 1	3,0	75,7	26,6	44,7
300	50	TOFA 2	3,0	72,5	12,6	44,6
300	50	TOFA 2	2,0	81,2	21,1	54,5
300	50	TOFA 2	1,0	89,3	53,8	72,3
300	50	TOFA 3	1,0	88,5	47,0	68,9
300	50	TOFA 3	2,0	79,4	13,8	53,3
300	50	TOFA 3	3,0	70,3	8,3	43,3
320	50	TOFA 1	3,0	88,9	36,5	64,9
320	50	TOFA 1	2,0	93,2	60,8	73,7
320	50	TOFA 1	1,0	96,0	83,8	83,3
320	50	TOFA 2	1,0	95,1	76,9	81,2
320	50	TOFA 2	2,0	91,7	51,3	71,3
320	50	TOFA 2	3,0	87,8	33,7	63,4
320	50	TOFA 3	3,0	88,5	35,9	65,6
320	50	TOFA 3	2,0	90,8	48,6	71,1
320	50	TOFA 3	1,0	95,3	76,8	84,4
320	50	NGO	1,0	97,4	87,8	84,0
320	50	NGO	2,0	94,9	60,2	74,4
320	50	NGO	3,0	90,0	56,9	68,0
340	50	NGO	3,0	96,1	70,7	75,2

42. Melléklet (folytatás)
A lejátszódott hidrogénezési reakciók hatékonysága

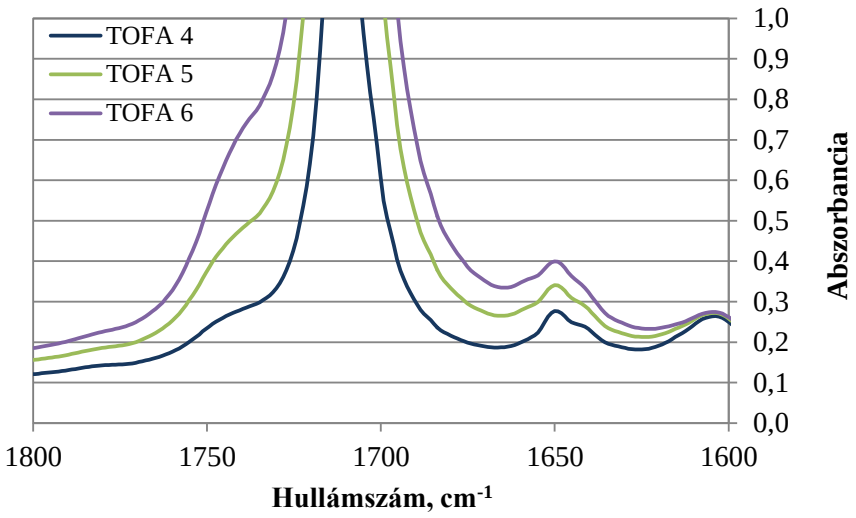
Hőmérséklet, °C	Nyomás, bar	Alapanyag jele	LHSV, h^{-1}	Kéneltávolítási hatásfok, %	Nitrogéneltávolítási hatásfok, %	Többgyűrűs aromástelítési hatékonyság, %
340	50	NGO	2,0	97,3	84,1	79,2
340	50	NGO	1,0	99,3	95,5	84,0
340	50	TOFA 1	1,0	98,9	94,1	86,0
340	50	TOFA 1	2,0	96,3	85,1	78,9
340	50	TOFA 1	3,0	95,7	73,9	74,6
340	50	TOFA 2	3,0	94,9	64,3	73,3
340	50	TOFA 2	2,0	95,9	77,9	78,2
340	50	TOFA 2	1,0	98,4	89,4	84,2
340	50	TOFA 3	1,0	99,0	87,8	85,6
340	50	TOFA 3	2,0	96,2	77,3	78,9
340	50	TOFA 3	3,0	94,3	65,2	73,3
360	50	TOFA 1	3,0	98,8	92,8	72,8
360	50	TOFA 1	2,0	99,4	96,8	77,2
360	50	TOFA 1	1,0	99,7	96,8	82,5
360	50	TOFA 2	1,0	99,6	93,5	80,2
360	50	TOFA 2	2,0	99,0	92,0	71,3
360	50	TOFA 2	3,0	97,7	85,4	69,3
360	50	TOFA 3	3,0	97,9	86,2	68,9
360	50	TOFA 3	2,0	99,1	92,8	73,3
360	50	TOFA 3	1,0	99,7	93,9	81,1
360	50	NGO	1,0	99,9	98,4	82,4
360	50	NGO	2,0	99,4	95,5	75,2
360	50	NGO	3,0	98,7	91,1	71,2
380	50	TOFA 1	1,0	99,9	98,2	84,7
380	50	TOFA 1	2,0	99,5	97,7	72,7

42. Melléklet (folytatás)
A lejátszódott hidrogénezési reakciók hatékonysága

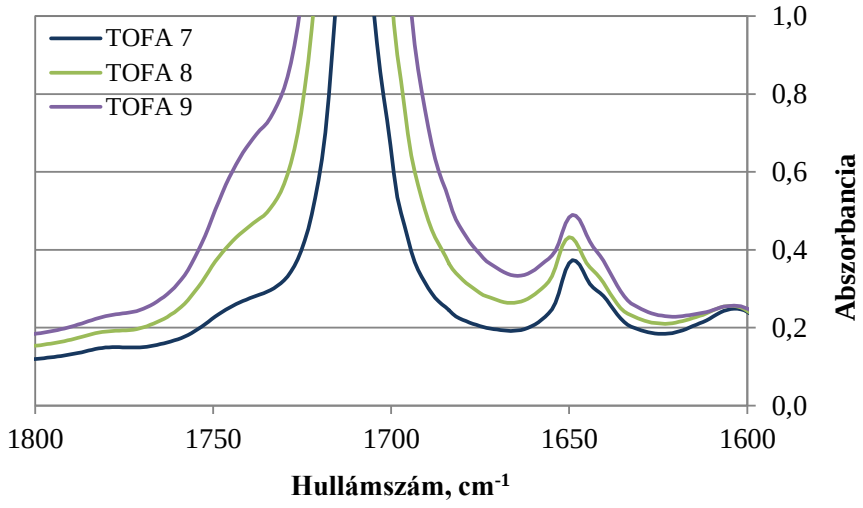
Hőmérséklet, °C	Nyomás, bar	Alapanyag jele	LHSV, h^{-1}	Kéneltávolítási hatásfok, %	Nitrogéneltávolítási hatásfok, %	Többgyűrűs aromástelítési hatékonyság, %
380	50	TOFA 1	3,0	99,0	95,9	63,5
380	50	TOFA 2	3,0	98,0	89,4	62,8
380	50	TOFA 2	2,0	99,3	94,5	74,2
380	50	TOFA 2	1,0	99,8	96,0	86,9
380	50	TOFA 3	1,0	99,8	96,1	85,2
380	50	TOFA 3	2,0	99,3	95,0	64,8
380	50	TOFA 3	3,0	98,1	89,5	60,1
380	50	NGO	3,0	99,0	93,9	59,2
380	50	NGO	2,0	99,6	96,3	74,4
380	50	NGO	1,0	99,9	98,4	86,4

43. Melléklet
A háromkomponensű alapanyagelegyek MIR spektrumai

A háromkomponensű elegyek MIR spektrumán az 1600 – 1800 cm^{-1} hullámszám-tartományban 1710 cm^{-1} mellett 1650 cm^{-1} értéknél is jól látható csúcs jelent meg (ábrák).



Ábra
Az alapanyagok C=O és C=C kötéseinek infravörös spektruma



Ábra
Az alapanyagok C=O és C=C kötéseinek infravörös spektruma

44. Melléklet
A keletkezett termékek hozamai

Hőmérséklet, °C	Nyomás, bar	Alapanyag jele	Folyadékterhelés, h^{-1}	Gáztermék hozam, %	Céltermékhozam, %	Víz, %
300	50	NGO	3,0	0,8	99,2	-
300	50	NGO	2,0	1,0	99,0	-
300	50	NGO	1,0	1,3	98,7	-
300	50	TOFA 4	1,0	1,1	98,5	0,4
300	50	TOFA 4	2,0	1,2	98,4	0,4
300	50	TOFA 4	3,0	1,7	97,9	0,4
300	50	TOFA 5	3,0	2,4	96,7	0,9
300	50	TOFA 5	2,0	2,0	97,1	0,9
300	50	TOFA 5	1,0	1,8	97,3	0,9
300	50	TOFA 6	2,0	3,3	96,0	0,7
300	60	TOFA 4	2,0	1,3	98,3	0,4
300	40	TOFA 4	2,0	1,2	98,4	0,4
320	50	TOFA 6	3,0	2,2	96,0	1,8
320	50	TOFA 6	1,0	3,2	95,1	1,7
320	50	TOFA 5	2,0	2,2	96,9	0,9
320	50	TOFA 4	3,0	2,1	97,5	0,4
320	50	TOFA 4	2,0	1,5	98,1	0,4
320	50	TOFA 4	1,0	1,3	98,3	0,4
320	50	NGO	1,0	1,4	98,6	-
320	50	NGO	2,0	1,0	99,0	-
320	50	NGO	3,0	0,9	99,1	-
340	50	NGO	3,0	1,2	98,8	-
340	50	NGO	2,0	1,5	98,5	-
340	50	NGO	1,0	2,3	97,7	-
340	50	TOFA 4	1,0	1,7	97,9	0,4

44. Melléklet (folytatás)
A keletkezett termékek hozamai

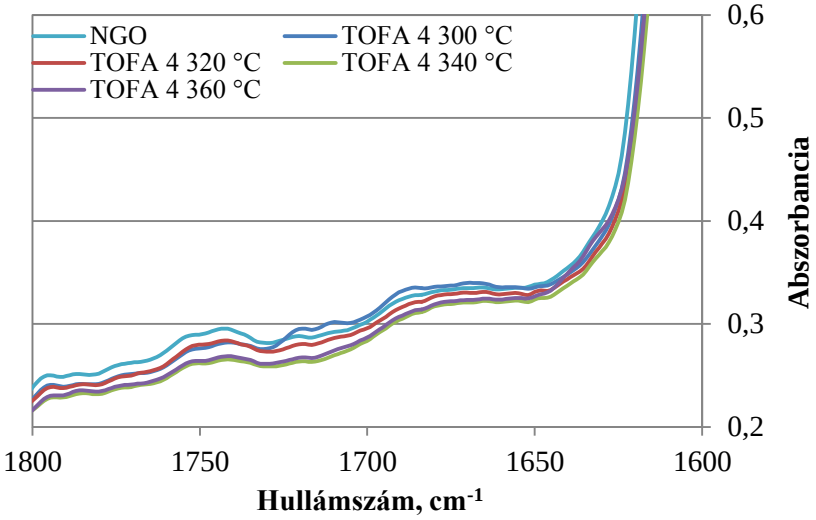
Hőmérséklet, °C	Nyomás, bar	Alapanyag jele	Folyadékterhelés, h^{-1}	Gáztermék hozam, %	Céltermékhozam, %	Víz, %
340	50	TOFA 4	2,0	2,0	97,6	0,4
340	50	TOFA 4	3,0	1,4	98,2	0,4
340	50	TOFA 6	2,0	3,2	95,2	1,6
360	40	TOFA 4	2,0	2,1	97,5	0,4
360	60	TOFA 4	2,0	2,0	97,6	0,4
360	50	TOFA 6	3,0	3,4	95,0	1,6
360	50	TOFA 5	2,0	3,7	95,5	0,8
360	50	TOFA 4	1,0	3,6	96,0	0,4
360	50	TOFA 4	3,0	2,3	97,3	0,4
360	50	TOFA 4	2,0	2,8	96,8	0,4
360	50	NGO	3,0	1,8	98,2	-
360	50	NGO	2,0	2,4	97,6	-
360	50	NGO	1,0	3,3	96,7	-
280	50	NGO	3,0	0,1	99,9	-
280	50	NGO	1,0	0,2	99,8	-
280	50	TOFA 4	1,0	0,3	99,3	0,4
280	50	TOFA 6	1,0	0,2	98,0	1,8
300	50	TOFA 7	3,0	1,1	98,6	0,3
300	50	TOFA 7	2,0	1,3	98,4	0,3
300	50	TOFA 7	1,0	1,7	98,0	0,3
300	50	TOFA 8	2,0	2,4	96,8	0,8
300	50	TOFA 9	3,0	2,9	95,8	1,3
300	50	TOFA 9	2,0	3,0	95,6	1,4
300	50	TOFA 9	1,0	3,5	95,2	1,3

44. Melléklet (folytatás)
A keletkezett termékek hozamai

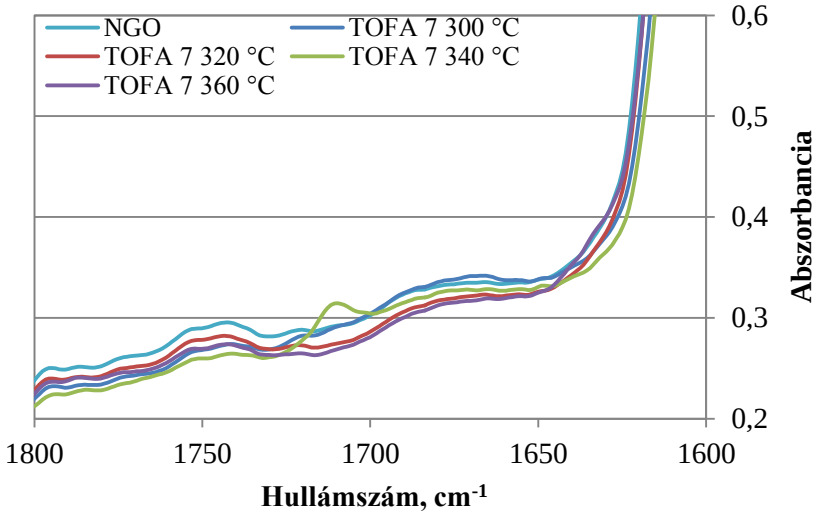
Hőmérséklet, °C	Nyomás, bar	Alapanyag jele	Folyadékterhelés, h^{-1}	Gáztermék hozam, %	Céltermékhozam, %	Víz, %
300	60	TOFA 9	2,0	3,0	95,6	1,4
300	40	TOFA 9	2,0	3,4	95,4	1,2
320	50	TOFA 9	1,0	4,0	94,7	1,3
320	50	TOFA 9	2,0	3,3	95,4	1,3
320	50	TOFA 9	3,0	3,1	95,6	1,3
320	50	TOFA 7	2,0	1,6	98,1	0,3
340	50	TOFA 7	3,0	1,5	98,2	0,3
340	50	TOFA 7	1,0	3,1	96,6	0,3
340	50	TOFA 8	1,0	4,2	95,0	0,8
340	50	TOFA 8	2,0	3,2	96,1	0,7
340	50	TOFA 9	3,0	3,3	95,4	1,3
340	50	TOFA 9	2,0	3,9	94,9	1,2
340	50	TOFA 9	1,0	5,1	93,8	1,1
360	40	TOFA 9	2,0	4,1	94,9	1,0
360	60	TOFA 9	2,0	4,0	94,8	1,2
360	50	TOFA 9	1,0	5,6	93,2	1,2
360	50	TOFA 9	2,0	4,9	94,0	1,1
360	50	TOFA 9	3,0	4,4	94,6	1,0
360	50	TOFA 8	2,0	4,0	95,2	0,8
360	50	TOFA 7	2,0	2,9	96,8	0,3
280	50	TOFA 9	1,0	0,3	98,3	1,4
260	50	TOFA 9	1,0	0,2	98,4	1,4

45. Melléklet
A céltermékek MIR spektrumai

A 10 krakkfrakció mellet 10 és 20% zsírsavelegyet tartalmazó alapanyagelegyből előállított céltermékek MIR spektrumai láthatóak az ábrákon. A C=C kettőskötés jelenlétére utaló csúcs nem látható egy esetben sem. A 20% krakkfrakció mellett 10% zsírsavelegyet tartalmazó alapanyagelegyből előállított céltermékek esetén a C=O kötés csúcsa 340 °C-on megjelent, nem úgy, mint a krakkfrakciót nem tartalmazó alapanyag esetén. 20% krakkfrakció esetén már csökkent a zsírsav konverzió a krakkterméket nem tartalmazó alapanyagokhoz képest (38. melléklet).

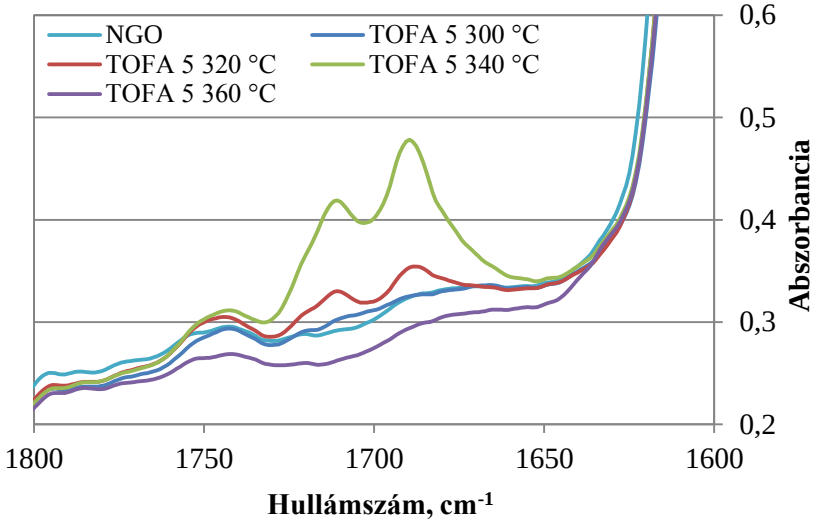


Ábra
A TOFA 4 alapanyagból előállított céltermékek infravörös spektruma (50 bar, 1,0 h^{-1}, 600 Nm^3/m^3)

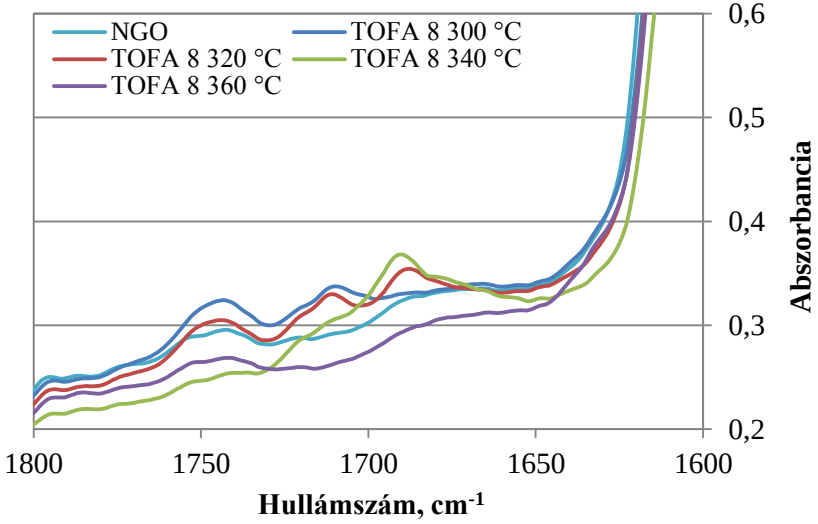


Ábra
A TOFA 7 alapanyagból előállított céltermékek infravörös spektruma (50 bar, 1,0 h^{-1}, 600 Nm^3/m^3)

A 10% krakkfrakció mellett 20% zsírsavelegy-tartalmú alapanyagelegy esetén is megállapítottam, hogy a krakkfrakció hatása nem jelentős (ábra). A TOFA 8 alapanyag esetén a krakkfrakció hatása kisebb (ábra).

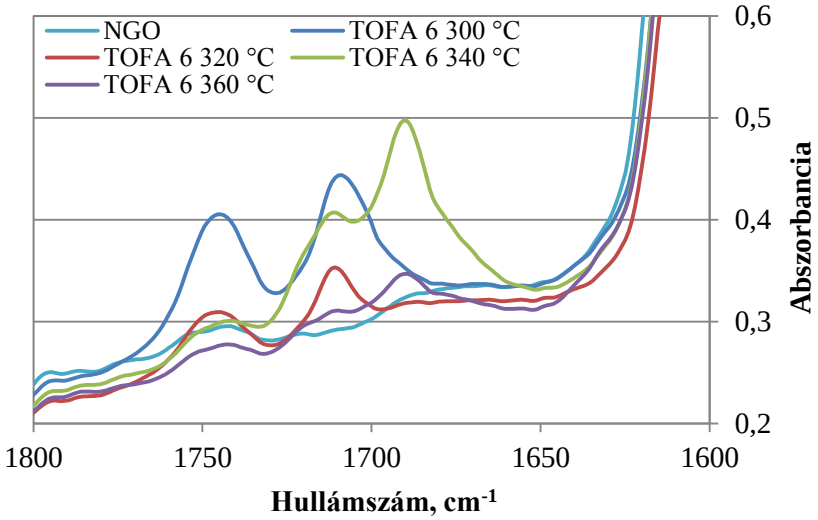


Ábra
A TOFA 5 alapanyagból előállított céltermékek infravörös spektruma (50 bar, 1,0 h^{-1}, 600 Nm^3/m^3)



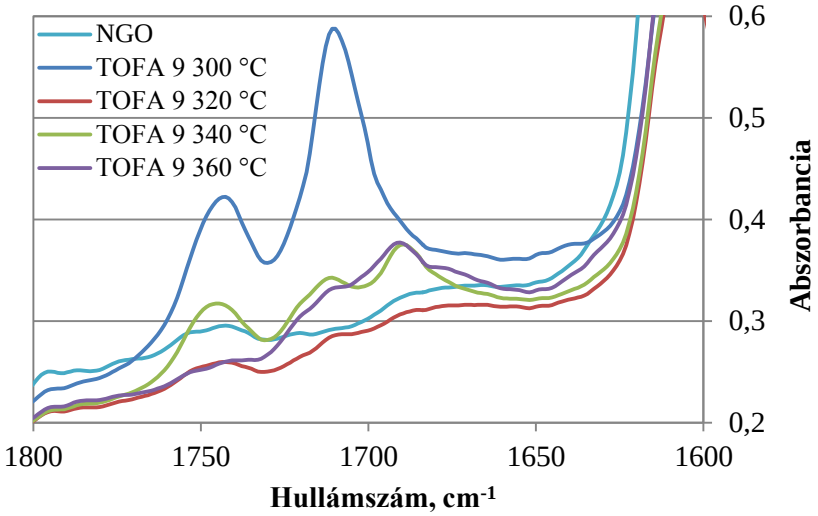
Ábra
A TOFA 8 alapanyagból előállított céltermékek infravörös spektruma (50 bar, 1,0 h^{-1}, 600 Nm^3/m^3)

A 10% krakkfrakció mellett 30% zsírsavtartalmú hulladékot tartalmazó alapanyagok esetén sem volt jelentős különbség a 300 – 360 °C hőmérséklettartományban a krakkfrakciót nem tartalmazó alapanyagokhoz képest (ábra). A 20% krakkfrakció bekeverésének hatására kismértékben csökkent a zsírsavak konverziója, ezt mutatja be az ábra.



Ábra

A TOFA 6 alapanyagból előállított céltermékek infravörös spektruma (50 bar, 1,0 h^{-1}, 600 Nm^3/m^3)



Ábra

A TOFA 9 alapanyagból előállított céltermékek infravörös spektruma (50 bar, 1,0 h^{-1}, 600 Nm^3/m^3)

46. Melléklet

A céltermékek Engler desztillációs jellemzői, °C (3,0 h^{-1}, 600 Nm^3/m^3, 50 bar)

Hőmérséklet	300 °C				320 °C				340 °C				360 °C			
Alapanyag	**TOFA 4**	**TOFA 5**	**TOFA 7**	**TOFA 8**	**TOFA 4**	**TOFA 5**	**TOFA 8**	**TOFA 9**	**TOFA 4**	**TOFA 6**	**TOFA 7**	**TOFA 9**	**TOFA 4**	**TOFA 5**	**TOFA 8**	**TOFA 9**
0 ftf%	174	169	188	200	180	183	183	192	183	182	188	185	203	193	195	182
10 ftf%	196	200	213	219	205	200	201	207	201	199	208	199	222	209	215	199
20 ftf%	223	227	234	243	225	222	223	228	222	221	231	229	243	230	240	221
30 ftf%	240	246	252	259	244	239	239	244	241	238	248	250	259	246	260	238
40 ftf%	255	259	267	273	257	253	254	259	256	252	262	266	273	261	272	252
50 ftf%	269	273	281	284	271	266	267	273	266	266	276	279	284	273	284	266
60 ftf%	283	288	293	292	286	281	282	286	278	281	291	290	293	287	295	281
70 ftf%	299	302	306	302	301	297	298	301	293	297	306	301	303	302	301	297
80 ftf%	318	319	320	316	318	316	317	316	306	316	323	321	317	318	309	316
90 ftf%	344	345	343	345	347	341	342	339	328	342	351	343	338	344	332	342
100 ftf%	363	360	358	350	363	362	365	363	339	364	361	356	343	366	339	364

47. Melléklet
A céltermékek hidrogéntartalma és kenőképessége

Hőmérséklet, °C	Nyomás, bar	Alapanyag jele	Folyadékterhelés, h^{-1}	Hidrogéntartalom, %	Kopásnyom átmérő, µm
300	50	NGO	1,0	13,31	348
300	50	TOFA 4	1,0	13,61	372
300	50	TOFA 5	1,0	13,75	190
300	50	TOFA 6	1,0	13,84	158
320	50	TOFA 6	1,0	13,90	209
320	50	TOFA 5	1,0	13,81	203
320	50	TOFA 4	1,0	13,64	316
320	50	NGO	1,0	13,36	222
340	50	NGO	1,0	13,61	259
340	50	TOFA 4	1,0	13,75	380
340	50	TOFA 5	1,0	13,93	212
340	50	TOFA 6	1,0	14,01	251
360	50	TOFA 6	1,0	13,78	316
360	50	TOFA 5	1,0	13,74	332
360	50	TOFA 4	1,0	13,65	393
360	50	NGO	1,0	13,59	459
280	50	NGO	1,0	13,20	236
280	50	TOFA 4	1,0	13,46	257
280	50	TOFA 6	1,0	13,68	143
300	50	TOFA 4	2,0	13,62	
300	60	TOFA 4	2,0	13,65	
300	40	TOFA 4	2,0	13,44	
320	50	TOFA 4	2,0	13,54	
340	50	TOFA 4	2,0	13,62	

47. Melléklet (folytatás)
A céltermékek hidrogéntartalma és kenőképessége

Hőmérséklet, °C	Nyomás, bar	Alapanyag jele	Folyadékterhelés, h^{-1}	Hidrogéntartalom, %	Kopásnyom átmérő, µm
360	50	TOFA 4	2,0	13,77	
360	40	TOFA 4	2,0	13,71	
360	60	TOFA 4	2,0	13,72	
300	50	TOFA 7	1,0	13,78	221
300	50	TOFA 8	1,0	13,88	206
300	50	TOFA 9	1,0	13,95	173
320	50	TOFA 9	1,0	14,04	227
320	50	TOFA 8	1,0	13,98	298
320	50	TOFA 7	1,0	13,86	305
340	50	TOFA 7	1,0	14,04	332
340	50	TOFA 8	1,0	14,10	315
340	50	TOFA 9	1,0	14,14	240
360	50	TOFA 9	1,0	14,08	339
360	50	TOFA 8	1,0	14,02	356
360	50	TOFA 7	1,0	13,91	384
280	50	TOFA 9	1,0	13,73	151
260	50	TOFA 9	1,0	13,72	142
300	60	TOFA 9	2,0	13,88	
300	40	TOFA 9	2,0	13,97	
300	50	TOFA 9	2,0	13,97	
320	50	TOFA 9	2,0	14,01	
340	50	TOFA 9	2,0	14,04	
360	50	TOFA 9	2,0	14,12	
360	40	TOFA 9	2,0	14,05	
360	60	TOFA 9	2,0	14,12	

48. Melléklet
A keletkezett céltermékek főbb tulajdonságai

Hőmérséklet, °C	Nyomás, bar	Alapanyag jele	LHSV, h^{-1}	Kéntartalom, mg/kg	Nitrogéntartalom, mg/kg	Sűrűség, g/cm^3	CFPP, °C	Viszkozitás, mm^2/s	Összes aromástartalom, %	Többgyűrűs aromástartalom, %
300	50	NGO	3,0	1812	145	0,8398	2	2,868	34,7	5,5
300	50	NGO	2,0	1415	120	0,8397	2	2,940	35,0	4,6
300	50	NGO	1,0	599	58	0,8374	1	2,890	34,0	2,6
300	50	TOFA 4	1,0	581	61	0,8296	-2	3,031	27,7	2,2
300	50	TOFA 4	2,0	834	86	0,8309	-3	3,049	28,0	3,2
300	50	TOFA 4	3,0	1268	118	0,8321	19	3,095	27,8	4,4
300	50	TOFA 5	3,0	1206	120	0,8295	19	3,301	24,8	4,2
300	50	TOFA 5	2,0	843	86	0,8289	1	3,309	24,7	3,1
300	50	TOFA 5	1,0	535	63	0,8275	2	3,291	24,5	2,1
300	50	TOFA 6	2,0	854	109	0,8276	20	3,674	21,8	3,1
300	40	TOFA 4	2,0	952	120	0,8324	-3	3,205	28,0	3,6
300	60	TOFA 4	2,0	1082	159	0,8333	-2	3,186	28,0	4,7
320	50	TOFA 6	3,0	437	84	0,8259	2	3,471	21,8	2,5
320	50	TOFA 6	1,0	158	30	0,8233	0	3,445	20,1	1,3
320	50	TOFA 5	2,0	349	69	0,8282	-1	3,384	24,6	2,3
320	50	TOFA 4	3,0	540	69	0,8322	-3	3,126	28,1	3,1
320	50	TOFA 4	2,0	413	81	0,8311	-3	3,189	27,8	2,5
320	50	TOFA 4	1,0	216	33	0,8297	-3	3,193	26,4	1,6
320	50	NGO	1,0	244	42	0,8287	1	2,929	23,7	1,4
320	50	NGO	2,0	367	93	0,8310	0	2,885	25,0	2,6
320	50	NGO	3,0	388	116	0,8349	3	2,932	25,2	3,1
340	50	NGO	3,0	194	30	0,8364	-4	2,917	32,1	2,0
340	50	NGO	2,0	377	98	0,8381	0	2,874	34,2	3,2
340	50	NGO	1,0	743	106	0,8395	0	2,904	34,4	4,0
340	50	TOFA 4	1,0	25	7	0,8276	-2	3,140	23,0	1,3

48. Melléklet (folytatás)
A keletkezett céltermékek főbb tulajdonságai

Hőmérséklet, °C	Nyomás, bar	Alapanyag jele	LHSV, h^{-1}	Kéntartalom, mg/kg	Nitrogéntartalom, mg/kg	Sűrűség, g/cm^3	CFPP, °C	Viszkozitás, mm^2/s	Összes aromástartalom, %	Többgyűrűs aromástartalom, %
340	50	TOFA 4	2,0	123	21	0,8289	-3	3,142	26,4	2,0
340	50	TOFA 4	3,0	245	46	0,8308	-2	3,147	27,6	2,4
340	50	TOFA 6	2,0	256	32	0,8237	6	3,356	21,4	1,7
360	40	TOFA 4	2,0	33	16	0,8286	-1	2,955	27,2	3,4
360	60	TOFA 4	2,0	20	7	0,8257	-2	3,050	22,8	1,5
360	50	TOFA 6	2,0	159	9	0,8211	4	3,138	21,2	2,0
360	50	TOFA 5	2,0	26	7	0,8236	1	3,019	22,9	2,0
360	50	TOFA 4	3,0	48	13	0,8279	-2	2,955	26,4	2,6
360	50	TOFA 4	2,0	32	9	0,8274	-2	3,018	25,3	2,4
360	50	TOFA 4	1,0	9	5	0,8245	-2	2,939	21,9	1,7
360	50	NGO	3,0	72	15	0,8360	-3	2,872	33,4	5,1
360	50	NGO	2,0	30	9	0,8340	-3	2,823	32,4	3,2
360	50	NGO	1,0	5	4	0,8291	-4	2,799	30,3	1,7
280	50	NGO	3,0	3297	176	0,8445	0	2,960	33,5	9,0
280	50	NGO	1,0	1989	141	0,8424	0	2,980	34,0	6,6
280	50	TOFA 4	1,0	1491	127	0,8337	-2	3,186	27,7	5,2
280	50	TOFA 6	1,0	1191	126	0,8315	39	3,752	21,4	4,3
300	50	TOFA 7	3,0	998	135	0,8278	-3	2,868	24,5	3,8
300	50	TOFA 7	2,0	739	107	0,8268	-3	2,940	24,7	3,2
300	50	TOFA 7	1,0	450	63	0,8258	-2	2,890	24,2	2,0
300	50	TOFA 8	2,0	719	109	0,8242	-1	3,296	21,5	2,9
300	50	TOFA 9	3,0	921	111	0,8281	32	3,271	18,0	3,1
300	50	TOFA 9	2,0	708	98	0,8234	20	3,289	18,1	2,7
300	50	TOFA 9	1,0	427	61	0,8204	2	3,411	17,7	1,7
300	60	TOFA 9	2,0	636	99	0,8230	23	4,193	17,8	2,3

48. Melléklet (folytatás)
A keletkezett céltermékek főbb tulajdonságai

Hőmérséklet, °C	Nyomás, bar	Alapanyag jele	LHSV, h^{-1}	Kéntartalom, mg/kg	Nitrogéntartalom, mg/kg	Sűrűség, g/cm^3	CFPP, °C	Viszkozitás, mm^2/s	Összes aromástartalom, %	Többgyűrűs aromástartalom, %
300	40	TOFA 9	2,0	606	116	0,8233	14	3,708	18,4	2,9
320	50	TOFA 9	1,0	119	21	0,8177	0	3,470	16,3	0,8
320	50	TOFA 9	2,0	287	48	0,8194	0	3,521	17,7	1,4
320	50	TOFA 9	3,0	401	81	0,8267	8	3,623	17,8	1,8
320	50	TOFA 7	2,0	302	48	0,8251	-3	3,281	23,8	1,9
340	50	TOFA 7	3,0	210	41	0,8300	-2	2,929	24,0	2,1
340	50	TOFA 7	1,0	46	18	0,8225	-2	2,885	19,7	1,1
340	50	TOFA 8	1,0	24	7	0,8188	0	2,932	16,8	0,8
340	50	TOFA 8	2,0	120	22	0,8212	4	2,917	20,1	1,4
340	50	TOFA 9	3,0	211	37	0,8232	0	3,520	18,2	1,6
340	50	TOFA 9	2,0	130	25	0,8190	3	3,529	17,4	1,2
340	50	TOFA 9	1,0	35	11	0,8173	3	3,505	15,2	0,9
360	40	TOFA 9	2,0	20	14	0,8190	8	3,289	19,8	2,3
360	60	TOFA 9	2,0	17	6	0,8160	4	3,289	16,0	1,1
360	50	TOFA 9	1,0	11	7	0,8146	5	3,189	15,1	1,1
360	50	TOFA 9	2,0	16	8	0,8163	4	3,260	17,6	1,5
360	50	TOFA 9	3,0	27	10	0,8198	3	3,362	19,0	2,0
360	50	TOFA 8	2,0	14	6	0,8194	0	3,188	19,6	1,7
360	50	TOFA 7	2,0	14	5	0,8186	-2	3,048	21,4	1,8
280	50	TOFA 9	1,0	909	88	0,8254	14	3,816	17,8	3,2
260	50	TOFA 9	1,0	1703	102	0,8380	25	4,244	17,6	4,9

49. Melléklet
A lejátszódott hidrogénezési reakciók hatékonysága

Hőmérséklet, °C	Nyomás, bar	Alapanyag jele	LHSV, h^{-1}	Kéneltávolítási hatásfok, %	Nitrogéneltávolítási hatásfok, %	Többgyűrűs aromástelítési hatékonyság, %
300	50	NGO	3,0	75,5	41,1	56,0
300	50	NGO	2,0	80,9	51,2	63,2
300	50	NGO	1,0	91,9	76,4	79,2
300	50	TOFA 4	1,0	90,0	68,4	78,0
300	50	TOFA 4	2,0	85,6	55,4	67,2
300	50	TOFA 4	3,0	78,2	38,8	55,5
300	50	TOFA 5	3,0	75,8	23,5	53,1
300	50	TOFA 5	2,0	83,1	45,2	64,9
300	50	TOFA 5	1,0	89,3	59,8	76,0
300	50	TOFA 6	2,0	79,9	14,7	58,1
300	40	TOFA 4	2,0	81,4	17,6	53,0
300	60	TOFA 4	2,0	83,6	37,8	63,7
320	50	TOFA 6	3,0	89,7	34,3	66,2
320	50	TOFA 6	1,0	96,3	76,5	83,0
320	50	TOFA 5	2,0	93,0	56,0	74,3
320	50	TOFA 4	3,0	90,7	64,2	68,9
320	50	TOFA 4	2,0	92,9	58,0	74,8
320	50	TOFA 4	1,0	96,3	82,9	83,4
320	50	NGO	1,0	97,4	87,8	84,0
320	50	NGO	2,0	94,9	60,2	74,4
320	50	NGO	3,0	90,0	56,9	68,0
340	50	NGO	3,0	96,1	70,7	75,2
340	50	NGO	2,0	97,3	84,1	79,2
340	50	NGO	1,0	99,3	95,5	84,0
340	50	TOFA 4	1,0	99,6	96,4	87,0

49. Melléklet (folytatás)
A lejátszódott hidrogénezési reakciók hatékonysága

Hőmérséklet, °C	Nyomás, bar	Alapanyag jele	LHSV, h^{-1}	Kéneltávolítási hatásfok, %	Nitrogéneltávolítási hatásfok, %	Többgyűrűs aromástelítési hatékonyság, %
340	50	TOFA 4	2,0	97,9	89,1	79,6
340	50	TOFA 4	3,0	95,8	76,2	75,3
340	50	TOFA 6	2,0	94,0	75,0	77,8
360	40	TOFA 4	2,0	99,4	91,7	66,0
360	60	TOFA 4	2,0	99,7	96,4	84,4
360	50	TOFA 6	2,0	96,3	93,0	73,3
360	50	TOFA 5	2,0	99,5	95,5	77,6
360	50	TOFA 4	3,0	99,2	93,3	73,3
360	50	TOFA 4	2,0	99,4	95,3	75,9
360	50	TOFA 4	1,0	99,8	97,4	82,8
360	50	NGO	3,0	98,7	91,1	71,2
360	50	NGO	2,0	99,4	95,5	75,2
360	50	NGO	1,0	99,9	98,4	82,4
280	50	NGO	3,0	55,4	28,3	27,8
280	50	NGO	1,0	73,1	42,6	47,3
280	50	TOFA 4	1,0	74,3	34,1	47,2
280	50	TOFA 6	1,0	72,0	1,0	42,9
300	50	TOFA 7	3,0	80,3	17,6	55,3
300	50	TOFA 7	2,0	85,4	34,7	62,4
300	50	TOFA 7	1,0	91,1	61,5	76,5
300	50	TOFA 8	2,0	83,2	23,3	61,3
300	50	TOFA 9	3,0	73,5	0,0	50,8
300	50	TOFA 9	2,0	79,6	5,1	57,1
300	50	TOFA 9	1,0	87,7	40,9	73,0
300	60	TOFA 9	2,0	81,7	4,1	63,5

49. Melléklet (folytatás)
A lejátszódott hidrogénezési reakciók hatékonysága

Hőmérséklet, °C	Nyomás, bar	Alapanyag jele	LHSV, h^{-1}	Kéneltávolítási hatásfok, %	Nitrogéneltávolítási hatásfok, %	Többgyűrűs aromástelítési hatékonyság, %
300	40	TOFA 9	2,0	82,6	0,0	54,0
320	50	TOFA 9	1,0	96,6	79,7	87,3
320	50	TOFA 9	2,0	91,7	53,5	77,4
320	50	TOFA 9	3,0	88,5	21,5	70,7
320	50	TOFA 7	2,0	94,0	70,7	77,9
340	50	TOFA 7	3,0	95,8	75,0	75,4
340	50	TOFA 7	1,0	99,1	89,0	86,8
340	50	TOFA 8	1,0	99,4	95,1	89,7
340	50	TOFA 8	2,0	97,2	84,5	80,7
340	50	TOFA 9	3,0	93,9	64,2	74,6
340	50	TOFA 9	2,0	96,3	75,8	80,3
340	50	TOFA 9	1,0	99,0	89,3	86,2
360	40	TOFA 9	2,0	99,4	86,4	64,2
360	60	TOFA 9	2,0	99,5	94,2	81,8
360	50	TOFA 9	1,0	99,7	93,2	82,5
360	50	TOFA 9	2,0	99,5	92,3	76,4
360	50	TOFA 9	3,0	99,2	90,3	68,8
360	50	TOFA 8	2,0	99,7	95,8	77,9
360	50	TOFA 7	2,0	99,7	96,9	79,4
280	50	TOFA 9	1,0	73,8	14,3	48,9
260	50	TOFA 9	1,0	51,0	1,3	22,3

Köszönetnyilvánítás

Ezúton is szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek, Dr. Hancsók Jenő professzor emeritus úrnak a disszertáció elkészítése, valamint a Ph.D. tanulmányaim során nyújtott lelkiismeretes támogatásáért, szakmai segítségéért és tanácsaiért, valamint társ-témavezetőmnek, dr. Holló András egyetemi docens úrnak a segítségéért, tanácsaiért és támogatásáért.

Köszönöm a MOL Ásványolaj- és Széntechnológiai Intézeti Tanszék valamennyi volt és jelenlegi dolgozójának, és Ph.D. hallgatótársaimnak a reaktorkísérletekben és az analitikai vizsgálatokban nyújtott segítségüket.

Köszönöm a MOL NyRt.-nek és dolgozóinak, hogy a kísérletekhez alapanyagokat és katalizátort biztosítottak, az analitikai vizsgálatok során nyújtott segítséget valamint a támogatást, amelyekkel hozzájárultak a doktori értekezésem elkészítéséhez.

Köszönöm az Európai Unió támogatását; a kutatómunka a GINOP-2.3.2-15-2016-00053 számú „Molekulaszerkezetében nagy hidrogéntartalmú cseppfolyós üzemanyagok kifejlesztése (hozzájárulás a fenntartható mobilitáshoz)” című projekt keretében valósult meg.

Végül, de nem utolsó sorban hálásan köszönöm a Családomnak, Páromnak és Barátaimnak a türelmet és a támogatást. Nélkülük ez a dolgozat nem készült volna el.

Veszprém, 2019. április 2.

Tóth Orsolya