

# **SZAKDOLGOZAT**

**Dr. Holló András**

**Hulladékkezelési és -hasznosítási szakmérnök szak**

**Gödöllő**

**2023**



**Magyar Agrár- és Élettudományi Egyetem**

**Gödöllői Campus**

**Hulladékkezelési és -hasznosítási szakmérnök Szak**

**HULLADÉK ÁLLATI ZSIRADÉKOK ENERGETIKAI  
HASZNOSÍTÁSA**

**Belső konzulens:** Vojtela Tibor  
vizsgálómérnök

**Külső konzulens:** Dr. Kovács Ferenc  
fejlesztési szakértő

**Készítette:** Dr. Holló András  
AF7ZEH  
levelező tagozat

**Intézet/Tanszék:** MATE Egyetemi  
Laborközpont

**Gödöllő**

**2023**

## Tartalomjegyzék

Tartalomjegyzék .....	2
1. Bevezetés és célkitűzések .....	3
2. Szakirodalmi áttekintés.....	5
2.1 Trigliceridek energetikai jelentősége .....	5
2.2 Trigliceridek átalakítására szolgáló technológiák .....	8
2.2.1 A trigliceridek átészterezése metanollal .....	8
2.2.2 Átészterezés savas vagy bázikus katalizátorral.....	9
2.2.3 Trigliceridek hidrogénezése .....	10
2.2.4 Triglicerid hidrogénezésének ipari megvalósítása .....	10
2.2.5 A biodízel és a „zöld” dízel fizikai-kémiai tulajdonságai.....	13
3. Vizsgálati módszerek.....	17
3.1 Alapanyagok és vizsgálati módszerek.....	17
4. Eredmények és értékelésük .....	22
5. Következtetések és javaslatok .....	32
6. Összefoglalás .....	33
7. Köszönetnyilvánítás .....	34
8. Irodalomjegyzék .....	35
9. Nyilatkozatok .....	37

## 1. Bevezetés és célkitűzések

Az Európa Tanács és a Parlament 2023. március végén politikai megállapodásra jutott azzal kapcsolatban, hogy 2030-ra az EU teljes energiafogyasztásában 42,5%-ra kell növelni a megújuló energia részarányát, további 2,5%-os indikatív kiegészítéssel, amely lehetővé teszi a 45%-os arány elérését. A Tanács és a Parlament szakértői ambiciózusabb ágazatspecifikus célokról állapodtak meg ideiglenesen, a közlekedésre, az iparra, az épületekre, valamint a távfűtésre és a távhűtésre vonatkozóan. A részcélok a megújuló energiaforrások integrációját hivatottak felgyorsítani azokban az ágazatokban, ahol az eddig lassabban zajlott. A közlekedési ágazatban az ideiglenes megállapodás lehetővé teszi a tagállamok számára, hogy válasszanak a következők közül:

- kötelező erejű célérték, amelynek értelmében a megújuló energiaforrások felhasználása alapján 2030-ra 14,5%-kal kell csökkenteni az üvegházhatású gázok kibocsátásintenzitását a közlekedésben,
- kötelező részarány, amelynek értelmében 2030-ra a közlekedési ágazatban a végsőenergia-fogyasztáson belül a megújuló energiaforrások arányának legalább 29%-nak kell lennie.

Az ideiglenes megállapodás 5,5%-ban határozza meg azt a kötelező erejű kombinált részcélt, amely a közlekedési ágazat számára biztosított megújuló energiaforrásokon belül az (általában nem élelmiszer alapú, pl. hulladék alapanyagokból előállított) fejlett bioüzemanyagokra és a nem biológiai eredetű megújuló üzemanyagokra (főként a megújuló hidrogénre és a hidrogénalapú szintetikus üzemanyagokra) vonatkozik (http 1).

A bioüzemanyagok közül gázolajban leggyakrabban növényolajokból és használt sütőolajból előállított biodízelt (zsírsav-metilésztereket) és hidrogénezett triglicerideket („zöld” dízel hidrogénezéssel növényolaj, használt sütőolaj vagy állati zsiradék alapanyagokból) alkalmaznak. Az önálló katalitikus hidrogénezéssel trigliceridekből előállított biológiai eredetű paraffinok gyártása mellett elterjedt a közös feldolgozás (co-processing) is. Nevezetesen a gázolaj kéntelenítő üzemekben, a kénes gázolajjal együtt a trigliceridek oxigénmentesítése is megoldható. Az állati zsírok kedvező alapanyagai ezeknek a technológiáknak, mert zsírsavkomponenseik szénatomszám tartománya egyezik a gázolajok szénatomszám tartományával, valamint jellemzően telített triglicerideket tartalmaznak. Ezáltal alacsonyabb az átalakításukhoz szükséges hidrogénigényük, mint a kettőskötéseket is tartalmazó növényolajoknak (Holló 2018, De Paz Carmona 2019).

A nem-étkezési felhasználású állati zsiradékokat az EU 1069/2009/EK és 142/2011/EU rendeletei alapján három fő kategóriába sorolják (http 2, http 3). A különböző kategóriákba tartozó zsírokon belül különböző minőségeket különböztetnek meg, ezek eltérő tisztítási lépéseken esnek át, így szennyezőanyag-tartalmuk és piaci árak is eltérő. Azonban a nagyobb szennyezőanyag-tartalom alacsonyabb piaci árat, így jelentősen olcsóbb alapanyagforrást jelent. A fentiek alapján az állati zsírok különböző mechanikai szennyeződések (pl. polietilén, poliamidok, lipidek, foszfolipidek, tokoferolok), fémeket (pl. Na, K, Ca, Mg, Fe, Ni, stb.), valamint nemfémeket (pl. O, S, N, P) tartalmazhatnak. Ezek az összetevők és szennyeződések deaktiválhatják a feldolgozó üzemekben alkalmazott katalizátorokat (Baladincz & Hancsók 2015, Long 2021).

A piacon rendelkezésre álló olcsóbb, de szennyezettebb alapanyagok közös feldolgozhatóságáról kevés információ áll rendelkezésre a szakirodalomban. Alkalmazásuk technológiai bizonytalanságokat rejt. Sikeres feldolgozásuk jelentős költségmegtakarítást okozhat egy kőolajfinomítóban ahol tisztított zsírokat és növényolajokat is feldolgoznak, amennyiben az alkalmazott katalizátorok károsodás nélkül, hosszabb ideig képesek megtartani aktivitásukat és a termékminőség sem változik jelentősen. Mindezek miatt a kísérleti munkám során célom volt meghatározni egy hulladék állati zsír átalakíthatóságát, annak a gázolaj kéntelenítésre és a katalizátor aktivitására gyakorolt hatásait egy legalább 1000 órás laboratóriumi reaktorkísérlet során. A kísérlet során az ipari gyakorlatnak megfelelően az előállított reaktortermékek kéntartalmát 5 mg/kg érték alatt kívántam tartani.

Ugyan az EN 590 gázolajszabványban a kéntartalom max. 10 mg/kg, de a gázolaj előállítása során nemcsak a gázolaj kéntelenítő üzem, hanem több más üzem gázolaja is bekeverésre kerül. Így szükséges némi tartalék biztosítása.

## 2. Szakirodalmi áttekintés

### 2.1 Trigliceridek energetikai jelentősége

A kőolajtermékek iránti igény 2021-re elérte a 88,3 millió hordó olajegyenérték/nap értéket, ami 2045-re 100,6 millió hordó olajegyenérték/napra nő az OPEC becslése szerint (1. táblázat) (http 4). A globális energiafogyasztás soha nem volt magasabb a népességnövekedés és a társadalmi fejlődés miatt. A fosszilis üzemanyagok a fogyasztás több mint háromnegyedét tették ki, ami a globális felmelegedés és az éghajlatváltozás révén környezeti hatásokhoz vezetett, ami korunk egyik fő problémája. Az elmúlt években a megújuló energiatermelés egyre gyakrabban használt primer energiaforrássá vált, és a primer energiaigény terén jelentős szerepet játszik a nukleáris, a vízi, a biomassza és az egyéb megújuló energiaforrások használata (http 4, Long 2021).

#### 1. Táblázat

A Világ primer energiaigénye 2021-2045 között (http 4)

	Primer energiaigény, millió hordó olajegyenérték/nap		
	2021	2030	2045
Kőolaj	88,3	98,9	100,6
Kőszén	74,7	70,7	58,2
Földgáz	66,4	74,9	85,3
Nukleáris energia	15,2	17,8	23,3
Vízienergia	7,5	8,7	10,4
Biomassza	26,2	30,0	34,9
Egyéb megújulók	7,4	17,8	38,3
Összesen	285,7	318,9	351,0

A folyékony üzemanyagokban jelenleg is fontos szerepet játszanak a biomassza alapú megújuló komponensek, mint a bioetanol és a biodízel. Utóbbit főleg trigliceridekből állítják elő. A trigliceridek három hosszú szénhidrogénláncból állnak, amelyek egy glicerinneműleulához kapcsolódnak és ez a molekulaszervezet hasonló a kőolaj kőolajban levő komponensekhez, így fontos kőolajhelyettesítő alternatív alapanyag lehet a gázolajok előállítására esetén. A trigliceridek széles körben fordulnak elő növényi olajokban, állati zsírokban nyersanyagforrást biztosítva a gázolajokban történő alkalmazáshoz. Megjegyzendő, hogy már 1900-ban, Párizsban a Világkiállításon használtak földimogyoró olajat A jelenlegi belső égésű motorok

azonban nem alkalmasak a nagy viszkozitású növényolajok közvetlen felhasználására, mivel problémákat okozhatnak az injektorokban (lerakódások), az olajlehúzógyűrű beragadásában és a motorolajok minőségében. Így a trigliceridek tovább feldolgozott, jobb minőségű termékeké váló átalakítása elengedhetetlen előfeltétele üzemanyagként való használatuknak. Például a triglicerideket metanollal észterezhetik át, így zsírsav-metil-észtereket nyerve. Néhány tulajdonság azonban még így sem kielégítő, vagy nagy odafigyelést igényel (pl. a hidegfolyási tulajdonságok, oxidációs stabilitás, kisebb fűtőérték, biológiai lebonthatóság). A trigliceridek minőségjavítására más módszerek is rendelkezésre állnak, mint például a hidrogénezés. Az ilyen technológiák olyan szénhidrogéneket eredményezhetnek, amelyek közvetlen gázolaj előállításra alkalmasak (Holló 2003, Hancsók 2013, Baladincz & Hancsók 2015, Holló 2018, Long 2021).

Az állati zsírokat főként halolajból, disznózsírból, marhafaggyúból, csirkezsírből, stb. nyerik ki, ezek szobahőmérsékleten szilárd anyagok. A 2. táblázatból látható, hogy az állati zsírokat magasabb telített zsírsavtartalom jellemzi, és eredeti formájukban közvetlenül nem használhatók dízelmotorok üzemanyagaként. A növényi olajok szintén jelentős trigliceridforrások és évek óta tanulmányozzák őket, leggyakrabban szójaolajat, repceolajat, pálmaolajat, napraforgóolaj és használt sütőolajat alkalmaznak biodízel-gyártásra. A növényi olajok általában több telítetlen zsírsavat tartalmaznak, jó az alacsony hőmérsékletű folyási tulajdonságuk, így alkalmasabbak bioüzemanyagok előállítására (Baladincz & Hancsók 2015, Long 2021).

## 2. Táblázat

Trigliceridek néhány fontos paramétere (Baladincz & Hancsók 2015, Long 2021)

	Viszkozitás, mm <sup>2</sup> /s	Sűrűség, kg/m <sup>3</sup>	Zsírsavtartalom, %			
			Palmitinsav C16:0	Sztearinsav C18:0	Olajsav C18:1	Linolénsav C18:2
Csirkezsír	53,8	0,94	19,8	6,1	34,6	30,9
Halolaj	27,0	0,89	5,0	16,0	45,6	20,6
Szójaolaj	64,8	0,92	16,3	7,5	22,0	51,1
Használt sütőolaj	149,1	0,84	14,5	2,4	67,1	13,5
Repceolaj	73,4	0,93	8,3	5,7	47,6	38,4
Hull. zsír	-	-	24,7	12,61	37,8	16,5

A trigliceridekben található zsírsavak jellemzően palmitinsav (C16:0), sztearinsav (oktadekán) (C18:0), olajsav (C18:1), linolsav (C18:2) és néhány ettől eltérő szénatomszámú savból állnak (Long 2021).

A különféle trigliceridforrások közül Délkelet-Ázsiában a pálmaolaj a legfontosabb triglicerid alapanyag az összes növényi olaj közül. Alacsony költsége és legmagasabb hektáronkénti hozama miatt a pálmaolaj potenciális bioüzemanyag alapanyag. A napraforgó- és a repceolaj két további fontos növényi olaj, amelyek főleg telítetlen zsírsavakat tartalmaznak. A fő napraforgóolaj-termelő területek az Orosz Föderációban, Ukrajnában, Argentínában, Törökországban és Európában koncentrálódnak. A napraforgóolaj és a repceolaj a biodízel-előállítás legfontosabb alapanyaga Európában. Azonban az EU hosszútávú előírásainak megfelelően az élelmiszer-alapú bioüzemanyag gyártást fokozatosan vissza kell szorítani, tehát az említett növényolajok motorhajtóanyag célú alkalmazása csökkenni fog (Visnyei 2019, Long 2021).

A fenti olajok mellett a szójabab olajat is széles körben használják bioüzemanyag-gyártás alapanyagaként. Az Egyesült Államok a legnagyobb szójabab-termelő, így a globális szójabab alapú biodízel termelés körülbelül 47%-át, 16,4 millió tonnát adja (Long 2021).

Különféle nem ehető és hulladékolajoknak is vizsgálják a bioüzemanyaggá történő átalakítását. A jatropa olaj biodízel előállítására alkalmas olajtermelő fafajta. Száraz területen termesztendő, magjai 25-30 tömeg% körüli jatropa olajat tartalmaznak. Egy másik fontos nem ehető olaj a mikroalga olaj. Az algák körülbelül 10-20-szor nagyobb fotoszintetikus hatékonyságot mutatnak, mint más olajos növényeké, ami sokkal gyorsabb biomassza-termelést és CO<sub>2</sub>-megkötést eredményez. A mikroalga olaj hátránya, hogy drágább, mint a többi olaj, mivel a tipikus növekedési ráta jóval alacsonyabb, mint a legmagasabb megfigyelt értékek, valamint az algák biomassza termesztéséhez, betakarításához és víztelenítéséhez drága infrastruktúra szükséges (Long 2021).

Az étolaj feldolgozása és fogyasztása során nagy szabad zsírsav tartalmú, használt sütőolaj keletkezik. Ennek kezelése, feldolgozása megoldhatja a korábban vele járó környezetszennyezést és a hulladékkezelés problémáját is. A hagyományos trigliceridekhez képest a használt sütőolaj nagy mennyiségű vizet, szennyeződések és szabad zsírsavakat tartalmaz, amelyek befolyásolják viszkozitását, savszámát és stabilitását. Ezért az átalakítási folyamat előtt előkezelésre van szükség (Long 2021).

Viszonylag nagy mennyiségű triglicerid és szabad zsírsav-tartalmú zsír képződik a vágóhidakon, állati tetemek feldolgozása során, amelyek alapanyagként felhasználhatók „zöld” dízel előállításra. Ezekkel az anyagokkal az a legnagyobb probléma, hogy szilárd

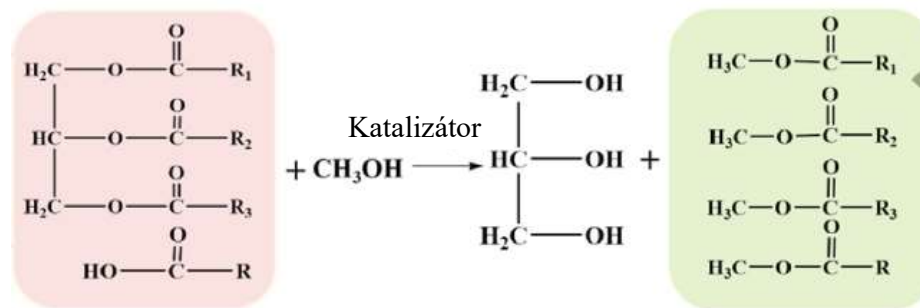


szennyezőanyag-, valamint fém- és foszfortartalmuk jelentős, ezért előkezelés/tisztítás szükséges, ellenkező esetben a szennyeződések magas koncentrációja jelentősen lerövidítheti a hidrogénező katalizátorok élettartamát. Az élelmiszer-minőségű növényi olajok előállítása során különféle tisztítási eljárásokat alkalmaznak, de ezek alkalmazhatóságát az ilyen típusú anyagokra részletesen meg kell vizsgálni. A triglicerid anyagok kezelésére és tisztítására a fő feldolgozási módok bármelyike, illetve az egyes folyamatlépések bármelyike alkalmazható, de van néhány szempont, amire oda kell figyelni az ilyen típusú triglicerid alapanyagok esetében. Az ehető vagy kevésbé „hulladék” zsírokhoz és olajokhoz képest az állatihulladék-feldolgozó létesítményből származó zsír magas szabad zsírsav-tartalommal, valamint fém- és foszfor-szennyezettséggel is rendelkezik. Ezeknek az üzemeknek nagy mennyiségű terméke a műszaki minőségű barna zsír, amelyet nem szabad takarmányozásra használni. Megfelelő előkezelést követően azonban ez az anyag olcsó alapanyaga lehet a hidrogénezett triglicerideket előállító üzemeknek (Baladincz & Hancsók 2015).

## **2.2 Trigliceridek átalakítására szolgáló technológiák**

### **2.2.1 A trigliceridek átészterezése metanollal**

Az átészterezési reakcióban a triglicerid és a különböző rövid szénláncú alkoholok (főleg metanol) katalizátor hatására átészterezéssel mennek keresztül, így zsírsav-metil-észtereket és glicerint kapunk, amint azt az 1. ábra mutatja (Hancsók 2000, Long 2021). Az átészterezési reakciók megvalósíthatók sav-katalizátorral, bázis-katalizátorral, enzim-katalizátorral és fotokatalitikus úton. A kőolajtermékekhez képest az átészterezéssel előállított észterek hasonló tulajdonságokkal rendelkeznek, beleértve, hogy nem toxikusak, biológiai lebonthatók, valamint alacsony nitrogén- és kéntartalmúak, ami csökkenti a környezetterhelést. Jelenleg a lúgos átészterezési eljárást használják leggyakrabban biodízel előállítására, és nagyüzemi termelés folyik Amerikában, Európában és Délkelet-Ázsiában. 2019-ben az Egyesült Államok és Brazília volt a világ két legnagyobb biodízel-gyártója 6,5, illetve 5,9 milliárd literes hozammal. Argentína körülbelül 2,5 milliárd liter biodízelt állított elő 2019-ben. Európa szintén nagy biodízel-előállító, Franciaországban körülbelül 3,0 milliárd litert termelnek (Kovács 2006, Long 2021).



1. Ábra

Trigliceridek átészterezése metanollal, biodízel gyártás (Hancsók 2000, Long 2021)

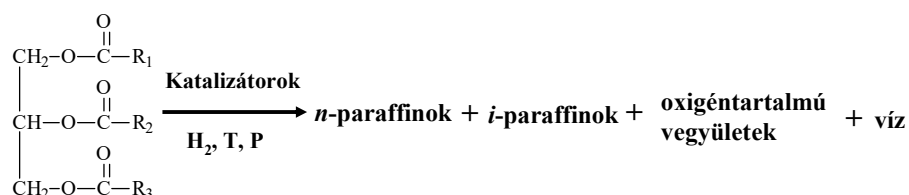
### 2.2.2 Átészterezés savas vagy bázikus katalizátorral

A növényi olajok (pl. pálmaolaj, napraforgóolaj) átészterezésére homogén katalizátort, például nátrium-hidroxid és kálium-hidroxid alapuló hagyományos ipari eljárást alkalmaznak. Az átészterezési reakció reverzibilis folyamat, és a feleslegben lévő alkohol a termék felé tolhatja el az egyensúlyt, így a ténylegesen felhasznált alkohol mennyisége sokkal nagyobb, mint a sztöchiometrikus aránya. Az átészterezési folyamat egy sor reakciót foglal magában, amelynek során a trigliceridek fokozatosan digliceridekké és monogliceridekké, végül glicerinné alakulnak, és mindegyik reakcióban észter keletkezik. Az átészterezéshez használható alkoholok közé tartozik a metanol, etanol, propanol, butanol és pentanol. A leggyakrabban metanolt alkalmaznak alacsony költsége, rövid szénlánc és erős polaritása miatt (Kovács 2006, Long 2021).

A biodízel előállításához használt megújuló alapanyagok általában nagy mennyiségű szabad zsírsavat tartalmaznak, ami bázikus katalizátorokkal elszappanosítási reakciót válthat ki, ami katalizátor fogyáshoz vezethet, akadályozva a biodízel tisztítását és csökkentve a hozamát. Ennek kiküszöbölésére egy további előkezelési lépést, például észterezést végezhetünk savas katalizátorok, például kénsav ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) alkalmazásával, a szabad zsírsavak előkezelési folyamatban történő átalakítására. A hagyományos előkezelési megközelítés azonban többlet alkoholt igényel, ami növeli az alapanyagköltséget. Ezen kívül a savas katalizátorok, például a  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erősen korrozív hatásúak a berendezésekre, valamint többszörös tisztítási folyamatot igényelnek (Long 2021).

### 2.2.3 Trigliceridek hidrogénezése

Más technikákkal összehasonlítva a hidrogénezés során lineáris, nagy cetánszámú folyékony szénhidrogéneket lehet előállítani, amelyek közvetlenül felhasználhatók keverőkomponensként, gázolajként. A hidrogénezést jellemzően 350-450°C-on, 4-15 MPa H<sub>2</sub>-nyomás mellett, heterogén katalizátor segítségével végzik (Long 2021). A hidrogénezés a 2. ábrán látható módon megy végbe (Hancsók 2006), propán is képződik és amennyiben nem tökéletes a hidrogénezés, akkor oxigén-tartalmú szénhidrogének is keletkeznek a víz mellett.



### 2. Ábra

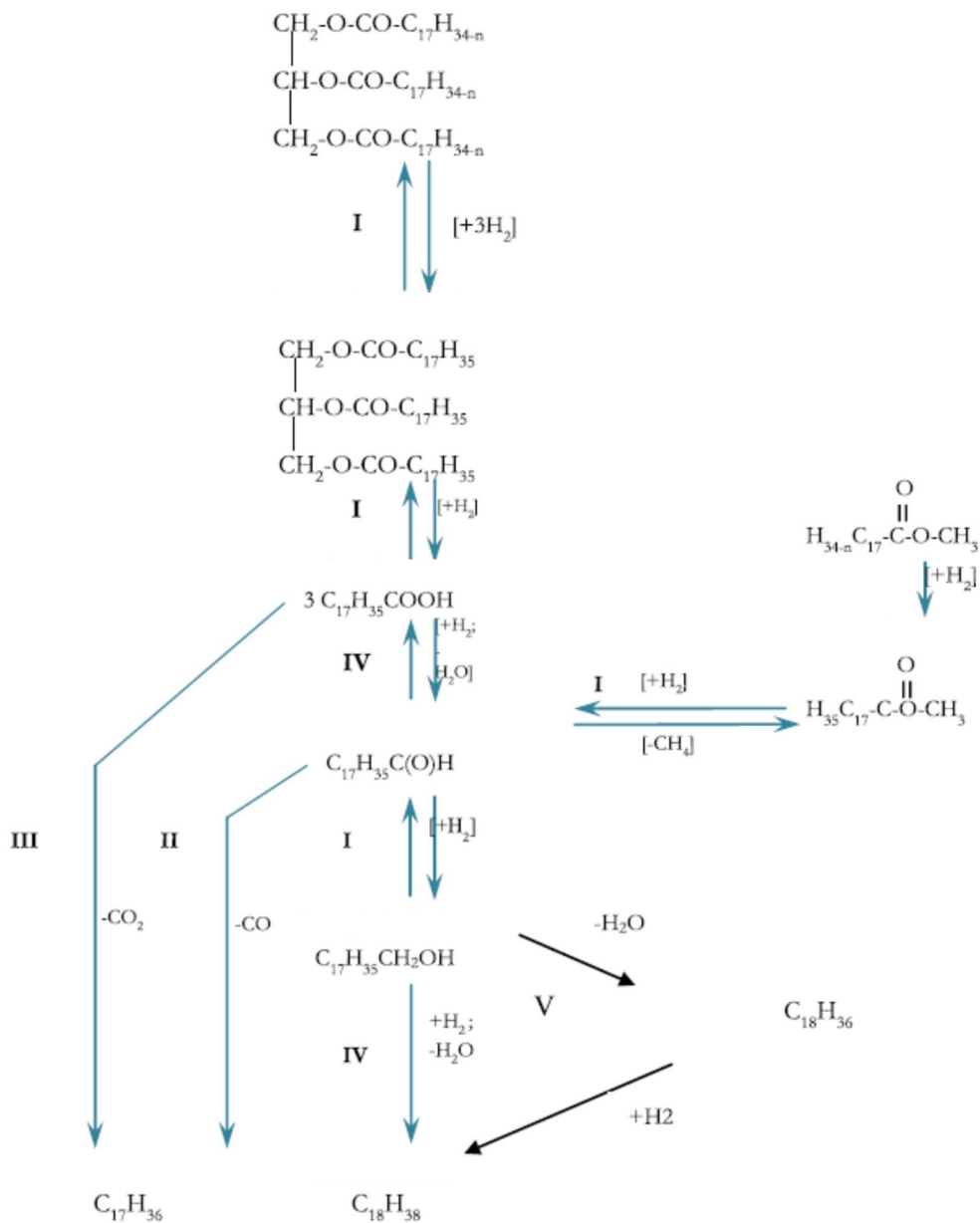
Trigliceridek hidrogénezési reakciója (Hancsók 2006)

Először is, a trigliceridek telítetlen C—C kötéseit hidrogénezve telített triglicerideket képeznek. Másodsor, a telített trigliceridek további hidrogénezése zsírsavakat és propánt eredményez. Ezután a karbonsavcsoportokat el kell távolítani, hogy hosszú szénláncú paraffint kapjunk, és ez három deoxigénezési úton hajtható végre, nevezetesen dekarboxilézéssel (DCO<sub>2</sub>), dekarbonilézéssel (DCO) és hidredoxigénezéssel (HDO). Mind a DCO<sub>2</sub>, mind a DCO útvonal egy szénatom elvesztését eredményezi, míg a HDO-útvonalban a hidrogénnel végzett redukció során szénhidrogének keletkeznek anélkül, hogy szénatomot veszítene a paraffin váz (3. ábra). A zsírsav ezt követő reakciói ketont, aldehidet, alkoholt és 3 mol vizet termel. A H<sub>2</sub> fogyás a következő sorrendben csökken HDO > DCO > DCO<sub>2</sub>. Így a HDO eljárás magasabb H<sub>2</sub> költséggel jár, de a DCO és a DCO<sub>2</sub> CO<sub>2</sub>-t és CO-t termel, ami befolyásolja a katalizátor aktivitását (Hachemi 2019, Long 2021, Dimitriadis 2022).

### 2.2.4 Triglicerid hidrogénezésének ipari megvalósítása

Tipikus „zöld” dízel gyártási folyamatok a NEXBLT és Ecofining eljárások. A Neste a NEXBTL eljárást Finnországban dolgozta ki. Az Ecofining technológiát a UOP és az olaszországi ENI közösen fejlesztette ki. Mindkettő növényolajokból és használt sütőolajokból

állít elő „zöld” dízelt, sőt repülőgép bioüzemanyagot. A technológiák alapanyagai például a pálmaolaj, pálmaolaj zsírsavak, jatropha olaj, állati zsírok, halolaj. A NExBTL és Ecofining eljárások a hagyományos finomítási technológián alapulnak, mindkettő kétlépcsős hidrozoxigénezési folyamat, és az izomerizáció lehetővé teszi a zökkenőmentes integrációt a meglévő technológiákba, csökkentve a berendezések indítási idejét, valamint csökkentve a berendezések beruházási és üzemeltetési költségeit (Long 2021).



3. Ábra  
Trigliceridek hidrogénezésének lépései (Hachemi 2019)

A Neste a Világ vezető megújuló dízelgyártója, mintegy 3 millió tonna éves termelési kapacitással. A Neste MY Renewable Diesel™ a fosszilis gázolajhoz hasonló kémiai tulajdonságokkal rendelkezik, korlátozás nélkül keverhető fosszilis dízelolajjal, vagy akár 100%-os koncentrációban is használható (http 5).

A Honeywell-Uop Oil Company, egy másik megújuló dízelgyártó, amely az innovatív UOP Ecofining™ eljárással állít elő trigliceridekből hidrogénezéssel paraffinokat. A hagyományos dízelhez képest a Honeywell-Uop Renewable Diesel™ akár 80-as cetánszámmal rendelkezik, ami számos előnyt jelent a gázolajkeverés és a gázolaj felhasználása során (http 6, Long 2021). A trigliceridek hidrogénezésének önálló megvalósítása jelentős beruházási költséget igényel, ezért a gyártók figyelme 10-15 éve afelé fordult, hogy vajon megvalósítható-e a trigliceridek feldolgozása a kőolajfinomítóknak meglévő üzemekben.

Így a trigliceridek önálló hidrogénezése mellett a sikeres laboratóriumi kísérletek és kutatómunka után elterjedt a közös feldolgozás (co-processing) is. A MOL, összhangban nemrégiben frissített MOL Group 2030+ „SHAPE TOMORROW” stratégiája keretében elindította a közös feldolgozáson alapuló bioüzemanyag-termelést a Dunai Finomítóban (http 7).

Több évnyi kutató-fejlesztő munka eredményeként a MOL egy olyan beruházást valósított meg a százhalombattai Dunai Finomítóban, amellyel bioüzemanyag felhasználóból gyártóvá lépett elő. Az új eljárásban nem utólag keveri a biokomponenst a dízel üzemanyagba, hanem már a gyártás során, a fosszilis alapanyaggal együtt dolgozzák fel a bioalapanyagot. Így változatlan minőség mellett növelhető a biokomponensek részaránya, évi 200 000 tonnával csökkentve a gázolajok szén-dioxid kibocsátását (http 7).

A MOL Dunai Finomítójában (4. ábra) megvalósított bioalapanyag feldolgozó (ún. co-processing) eljárás során az utólagos bekeverés helyett már a gázolaj gyártása során, a magas kéntartalmú, fosszilis alapanyaggal együtt dolgozzák fel a bioalapanyagot. Erre a célra növényolajat, használt sütőolajat és állati zsiradékot is használhatnak. A kőolaj és a bioalapanyag közös feldolgozása eredményeként a gyártott gázolaj részben megújuló lesz, úgy, hogy közben minősége gyakorlatilag nem változik a kőolaj alapú dízelhez képest. Ennek fő előnye, hogy továbbra is lehetséges további biodízel komponens bekeverése - a dízel szabványban meghatározott maximális 7 tf% mértékig - tehát az eljárás összességében lehetővé teszi a gázolaj biorészarányának növelését. Az Európai Unió és a MOL-csoport egyik fő célja, hogy a szén-dioxid-kibocsátás kapcsán karbonsemlegességet érjen el 2050-ig. A megújuló részarány kötelezettségek többek között a közlekedési ágazatban is folyamatosan nőnek. Ennek megfelelően a biokomponens tartalommal kapcsolatos elvárások a MOL-csoport üzemanyag-

piacain is megnöttek, amelyeknek teljesítése eddig főként a bioetanol és a biodízel bekeverésével történt meg ([http, 7](#), [http 8](#)).



4. Ábra

A MOL Dunai Finomítójának éjszakai látképe ([http 8](#))

A Pannon Egyetem kutatási eredményeit alapul véve a MOL 2012-ben kezdte meg a kutatás-fejlesztési munkát, amelynek során meghatározták a feldolgozható alapanyagok típusait és minőségi elvárásait, majd a 2018-ban indult beruházás során kialakították az új bioalapanyagok fogadásához, tárolásához és feldolgozásához szükséges infrastruktúrát. Az új eljárás próbaüzeme 2019-ben kezdődött. A gyártott biokomponens szén-dioxid megtakarítása jelentősen jobb, mint más, hasonló alapanyagból készülő egyéb bioüzemanyagoké. A fejlesztés évente 200 000 tonnával csökkenti a szén-dioxid-kibocsátást, annyival, mintha egy Debrecen méretű város csak napenergiát használna fűtésre. Mindezek mellett cél, hogy a MOL a jövőben fokozatosan növelje a hulladék és melléktermék típusú alapanyagok körét, tovább csökkentve ezzel üzemanyagaink szén-dioxid lábnyomát ([http 7](#)).

#### 2.2.5 A biodízel és a „zöld” dízel fizikai-kémiai tulajdonságai

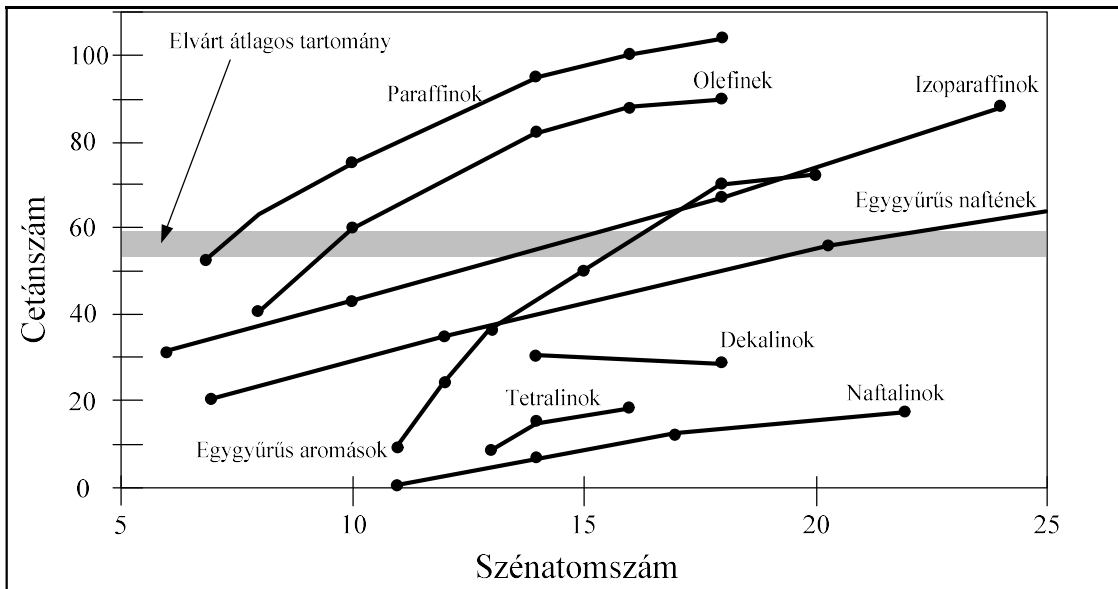
A növényolaj-zsír-sav-metilészterek (biodízelek) előzőekben ismertetett hátrányos tulajdonságai miatt a trigliceridek hidrogénezéssel történő kémiai átalakításával a zsír-sav-

metilésztereknél jobb minőségű és gazdaságosabb, a Diesel-motorok működtetésére alkalmas vegyületek állíthatók elő. Ismert, hogy a gázolajok esetében a nagy cetánszámú és jó folyási tulajdonságú izoparaffinok a legmegfelelőbb alkotók. Ezt jól érzékeltetik a 3. táblázat adatai valamint az 5. és 6. ábrák is (Hancsók 2006).

### 3. Táblázat

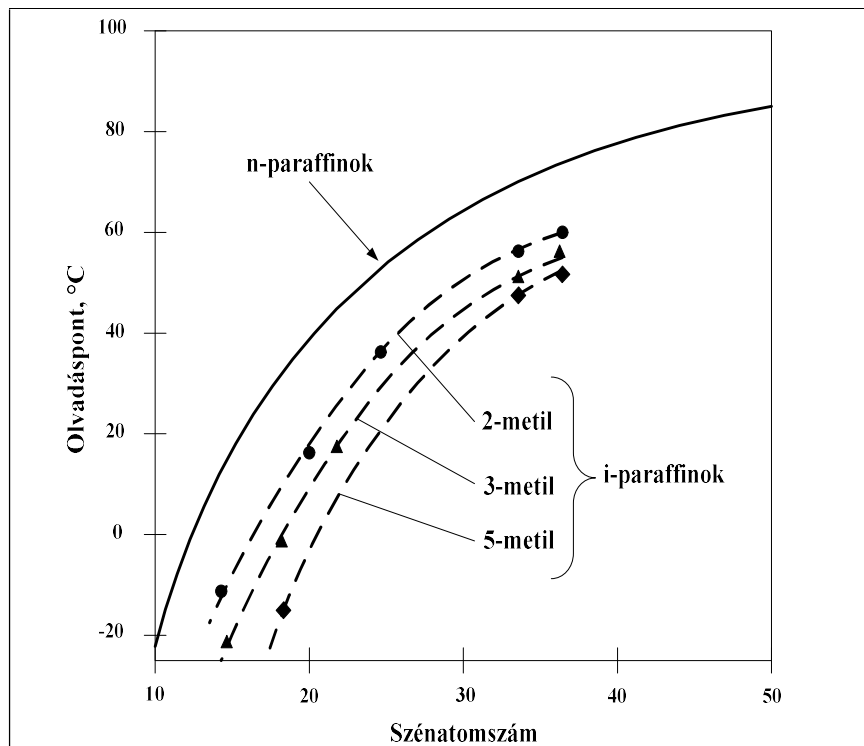
A nyíltláncú paraffinok néhány jellemzője (Hancsók 2006)

Szénatomszám	Elágazás	Forráspont, °C	Fagyáspont, °C
12	nincs	216	-10
12	2-metil	211	-46
12	5-metil	206	-70
13	nincs	235	-5
13	2-metil	230	-26
13	5-metil	227	-69
16	nincs	287	18
16	2-metil	281	-10
16	5-metil	273	-31
18	nincs	317	28
18	2-metil	308	6
18	5-metil	307	-20
20	nincs	342	37
20	2-metil	334	18
20	5-metil	335	-7
24	nincs	388	51
24	2-metil	383	39
24	5-metil	380	18
24	2,4-dimetil	-	10
24	2,4,6-trimetil	-	-7



5. Ábra

Különböző vegyületcsoportok cetánszámának változása a szénatomszám függvényében  
(Hancsók 2006)



6. Ábra

Paraffinok szénatomszáma, molekulaszervezete és az olvadáspont közötti összefüggés  
(Hancsók 2006)



A növényolajokból ilyen izoparaffinok előállításának egyik lehetősége azok hidrogénező izomerizálása. Ennek során a triglicerideket katalitikus úton n- és izoparaffinokká alakítjuk át többlépes katalitikus reakciókkal. A növényolajok, állati zsiradékok katalitikus hidrogénező oxigénmentesítésével, majd azt követő izomerizálásával nyert késztermék a „zöld” dízel vagy biogázolaj, főbb minőségi jellemzőit a 4. táblázatban foglaltam össze. Ebben megadtam a kereskedelmi forgalomban kapható dízelgázolaj (MSZ EN 590) és a biodízel (MSZ EN 14214) megfelelő adatait is. Ezekből egyértelműen megállapítható, hogy növényolajokból, állati zsiradékokból és használt sütőolajokból katalitikus eljárások segítségével lényegesen jobb minőségű (pl. nagyobb cetánszámú) gázolaj-keverőkomponensek állíthatók elő az eddig ismerteknél (Hancsók 2006).

#### 4. Táblázat

A biogázolaj (zöld” dízel), a dízelgázolaj és a biodízel minőségi jellemzői (Hancsók 2006)

Jellemző	Biogázolaj („zöld” dízel)	Nyári minőségű gázolaj MSZ EN 590	Biodízel, MSZ EN 14214
Sűrűség, kg/m <sup>3</sup>	775-785	kb. 835	kb. 885
Viszkozitás 40°C-on, mm <sup>2</sup> /s	2,9-3,5	kb. 3,5	kb. 4,5
Cetánszám	75-95**	kb. 53	kb. 51
Desztillációs jellemzők			
10%, °C	kb. 260-270	kb. 200	kb. 340
90%, °C	kb. 295-300	kb. 350	kb. 355
Zavarosodás pont, °C	kb. (-5)- (-30)	kb. -5	kb. -5
Fűtőérték, MJ/kg	kb. 44	kb. 43	kb. 38
Fűtőérték, MJ/dm <sup>3</sup>	kb. 34	kb. 36	kb. 34
Többgyűrűs aromástartalom, %	0	< 4	0
Oxigéntartalom, %	0-1	0	kb. 11
Kéntartalom, mg/kg	< 1	< 10	< 10

### 3. Vizsgálati módszerek

#### 3.1 Alapanyagok és vizsgálati módszerek

A kísérletekhez felhasznált hulladék állati zsír főbb minőségi jellemzői és zsírsavösszetétele az 5. és 6. táblázatban láthatók. Látható, hogy számos szennyező komponens nagy koncentrációban van jelen. A foszfortartalom 97 mg/kg, de az összes fémtartalom is csaknem 60 mg/kg. Ezek a szennyezők hosszútávon csökkenthetik a közös feldolgozás során alkalmazott kéntelenítő katalizátor aktivitását. Ezeknek a hatásoknak a laboratóriumi tanulmányozása feltétlen szükséges a zsírok ipari léptékű felhasználása előtt.

Az állati zsír fő összetevői a trigliceridek. A 6. táblázat az átészterezett alapanyag zsírsavösszetételét mutatja be. Ez információt nyújt a triglicerid-összetételről. Az állati zsír főként C16 és C18 telített és monolefines, telítetlen triglicerid molekulákat tartalmaz kevés C16 szabad zsírsav mellett. A C16 telített trigliceridek átalakítása során n-hexadekán és n-pentadekán keletkezik, ezek a n-paraffinok kisebb mértékű negatív hatással vannak az alacsonyhőmérsékleti tulajdonságokra a növényolajokból keletkező n-paraffinokhoz képest. Az állati zsírban lévő telítetlen vegyületek jelentős, nemkivánt reaktorhőmérséklet-emelkedéshez, továbbá megnövekedett kokszképződéshez vezethet.

A kísérletek során alkalmazott kénes gázolaj alapanyag (félkész termék) főbb paramétereit a 7. táblázat tartalmazza. A kísérletek során a kéntelenítési és oxigéneltávolítási reakciókat tanulmányoztam, nyári minőségű gázolaj előállítását célozva. A hulladék állati zsírt tartalmazó alapanyagot kénes gázolaj alapanyagból nagy szennyezőanyag-tartalmú hulladék zsírból kevertem össze (ZS-1), az alapanyag zsírtartalma 3% volt. A zsírtartalmú alapanyag jelentős nitrogén- és egyéb szennyezőanyag-tartalommal rendelkezett (pl. fémek). Az alacsonyabb hidrogéntartalmat a zsír triglicerid-tartalma okozta, ez nagyobb hidrogénigényt jelent katalitikus feldolgozás során, hisz az olefineket is telíteni kell, valamint az alkalmazott műveleti paraméterek az összes, molekulárisan kötött oxigén is vízkilépéssel átalakul. A két különböző alapanyag kén- és nitrogéntartalma, továbbá aromástartalma nagyon hasonló volt. A hulladék zsír azonban emelte az alapanyag desztillációs görbéjének végét.

## 5. Táblázat

A felhasznált hulladék állati zsír főbb jellemzői

Minta neve	Hulladék állati zsír
Sűrűség/15°C, kg/m <sup>3</sup>	-
Sűrűség/70°C, kg/m <sup>3</sup>	877,6
Kéntartalom, mg/kg	33
Nitrogéntartalom, %	0,07
Savszám, mg KOH/g	42,1
Elemanalízis, mg/kg	
B	1,3
Fémek	59,7
P	97
Si	4,5

## 6. Táblázat

A felhasznált hulladék állati zsír zsírsavösszetétele

Zsírsavösszetétel, %	Hulladék állati zsír
Palmitinsav (C16:0)	23,0
Palmitoleinsav (C16:1)	2,0
Sztearinsav (C18:0)	8,4
Olajsav (C18:1)	35,8
Linolénsav (C18:2)	21,1
Egyéb zsírsavak + szabad zsírsav	9,7

Az alapanyagok és termékek tulajdonságainak meghatározására az MSZ EN 590 és az MSZ EN 14214 termékszabványokban alkalmazott vizsgálati módszereket alkalmaztam. E mellett <sup>1</sup>H NMR vizsgálattal (Bruker mq20 NMR Analyzer) meghatároztam az alapanyagok és termékek hidrogéntartalmát, valamint szeparálással és desztillációval a termékhozamokat. Továbbá meghatározásra került a zsír alapanyag fémes és nemfémes összetétele is hígítást követően ICP (Spectro Arcos MW) módszerrel.

A kísérleteket a MOL Nyrt. Finomítói Termékfejlesztés és Szolgáltatóközpont laboratóriumaiban végeztem. A nagynyomású kísérletek folyamatos üzemmódban egy csőreaktort tartalmazó berendezésben zajlottak (ILS automata reaktorrendszer, 7. ábra). Ez

tartalmazta azokat a készülékeket és gépegyégeket, amelyek az iparban egy gázolaj hidrogénező üzem reaktorkörében is megtalálhatók. Katalizátorként egy kereskedelmi forgalomban kapható átmenetifém-tartalmú kéntelenítő katalizátort alkalmaztam (50 cm<sup>3</sup>). A kísérleti reaktor és katalizátor részletes ismertetésétől iparjogvédelmi okok miatt eltekintek. A hidrogén parciális nyomását állandó értéket tartottam mindkét alapanyaggal végzett kísérletek során, ennek értéke szintén bizalmas adat.

## 7. Táblázat

### Alapanyagjellemzők

Alapanyag neve	GO	ZS-1 (3% hulladék állati zsír + GO)
Tulajdonságok		
Sűrűség/70 °C, kg/m <sup>3</sup>	809,7	812,7
Sűrűség/15 °C kg/m <sup>3</sup>	848,3	851,1
Kéntartalom, mg/kg	9010,0	9000,0
Kéntartalom, wt%	0,9010	0,9000
Nitrogéntartalom, mg/kg	220,0	227,0
Nitrogéntartalom, wt%	0,0220	0,0227
Jódszám, gI/100g	25	27,3
Folyadékkromatográfia (HPLC)		
Nem aromás, wt%	69,8	71,3
Aromás, wt%	30,2	28,7
Egygyűrűs, wt%	19,2	18,5
Kétgyűrűs, wt%	10,1	9,5
Háromgyűrűs+, wt%	0,9	0,7
Többgyűrűs, wt%	11,0	10,3

Az alkalmazott műveleti paraméterek a 8. táblázatban láthatók. A katalizátor aktiválása és aktivitásletörése után (200 h, ami az ábrákon nincs feltüntetve) a kísérlet a katalizátorgyártó által javasolt kezdeti alap (A) hőmérsékleten indult a gázolaj alapanyaggal. 250 órás időtartamot követően került beváltásra a zsírtartalmú alapanyag elegy, +5°C-os hőfokemeléssel annak érdekében, hogy a termék kéntartalma megfelelő legyen. A katalizátor dezaktiválódás mértékének megfigyelése érdekében, a termék kéntartalmának 5 mg/kg fölé történő növekedésekor nem volt azonnali hőmérsékletnövelés. 296 órát követően a hőmérsékletet

+10°C-kal emeltem meg az alaphőmérséklethez képest. Ettől a ponttól kezdődően vettem figyelembe az 5 mg S/kg korlátot. Karbantartási okokból egy rövid szünet volt a kísérlet közben, de a +10°C-os paraméter 261 óra hosszú volt.



7. Ábra

A kísérleti tevékenység során alkalmazott ILS reaktorrendszer

A kéntartalom növekedésének visszaszorítására a hőmérsékletet +13°C-ra emeltem. Ezen a hőmérsékleten 170 órán át zajlott a kísérlet. Az állati zsírt tartalmazó alapanyaggal tehát összesen 694 órán át folyamatosan zajlott a kísérlet. Ezt követően visszaváltottam a GO fosszilis alapanyagra, hogy információt nyerjek a zsírtartalmú alapanyag okozta különbségekről. A hőmérsékletet ezután +13°C-kal emeltem az alaphőmérséklethez képest. Egy rövid futás után visszaváltottam a zsírtartalmú alapanyagot, amellyel a kísérlet további 162 órán át zajlott tovább. A teljes időtartam így 1004 óra volt (ebből 856 órán át állati zsírtartalmú alapanyag került betáplálásra).

8. Táblázat  
Kísérleti program

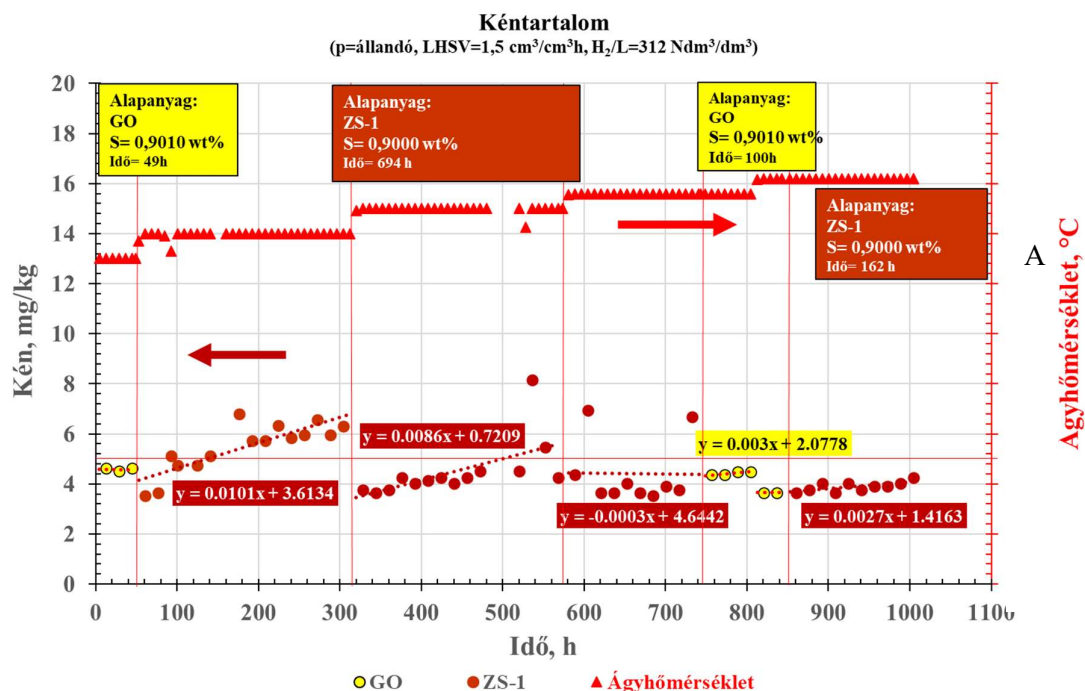
Paraméter száma	Belépő nyomás $PP_{H_2}$	Reaktorágy hőmérséklet	Folyadékterhelés (LHSV)	H <sub>2</sub> /L	Alapanyag
No.	bar	°C	cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup> h	Ndm <sup>3</sup> /dm <sup>3</sup>	Típus
Pm1	állandó	Alap (A)	1,5	312	GO
Pm2		A+5	1,5	312	ZS-1
Pm3		A+10	1,5	312	
Pm4		A+13	1,5	312	
Pm5		A+13	1,5	312	GO
Pm6		A+16	1,5	312	
Pm7		A+16	1,5	312	ZS-1

## 4. Eredmények és értékelésük

A kísérleti munkám célja a hulladék állati zsír szennyezőkomponenseinek katalizátorra, annak teljesítőképességére (kéntelenítés, aromástelítés, termékhozam) gyakorolt hatásainak vizsgálata volt.

### **Kéntartalom**

A termékek kéntartalmának alakulása a 8. ábrán látható. Alaphőmérsékleten a GO alapanyagból előállított folyadéktermékek kéntartalma 5 mg/kg alatti volt. Időben a kéntartalom közel állandónak mutatkozott. Az így meghatározott alapvonal felvétele után beváltásra került a zsírtartalmú, ZS-1 kénes gázolaj alapanyag, A+5°C-on (alaphőmérséklet+5°C). A termék kéntartalom rövid időn belül emelkedni kezdett. 100 óra futást követően a kéntartalom emelkedése megállt, 6 mg/kg körül értéket mutatva. A kéntartalom emelkedését szemléltető egyenes meredeksége a kísérlet során ezen a szakaszon volt a legnagyobb (0,0101). A hőmérsékletet A+10°C-ra növelve a katalizátor kéntelenítő aktivitása megnőtt, ezzel a kéntartalom ismét 5 mg/kg alá csökkent. 261 óra elteltével a kéntartalom ismét túllépte az 5 mg/kg-ot (meredekség: 0,0086). A+13°C-on ugyanakkor ismét megfelelő volt a katalizátor kéntelenítő képessége, 170 órán át. Mielőtt újabb lépcső következett volna a hőmérsékletemelésben, visszaváltásra került a GO kénes gázolaj alapanyag annak érdekében, hogy információt kapjak a katalizátor irreverzibilis károsodásának mértékéről. Az így előállított termék kéntartalma 4,4 mg/kg volt A+13°C-on, majd A+16°C-on 3,6 mg/kg minimális értékű meredekséggel (0,003). Ez alapján megállapítható, hogy a hulladék zsírnak látható hatása van a katalizátor hidrogénező aktivitására, ami hőmérsékletnöveléssel kompenzálható. A+16°C-on a ZS-1 alapanyagot visszaváltva a kéntartalom további 162 órán át 5 mg/kg érték alatt maradt (átlagos kéntartalom: 3,89 mg/kg), hasonló meredekséggel, mint ami a kénes gázolaj esetén megfigyelhető volt (0,0027).



8. Ábra

A cseppfolyós termékek kéntartalmának változása

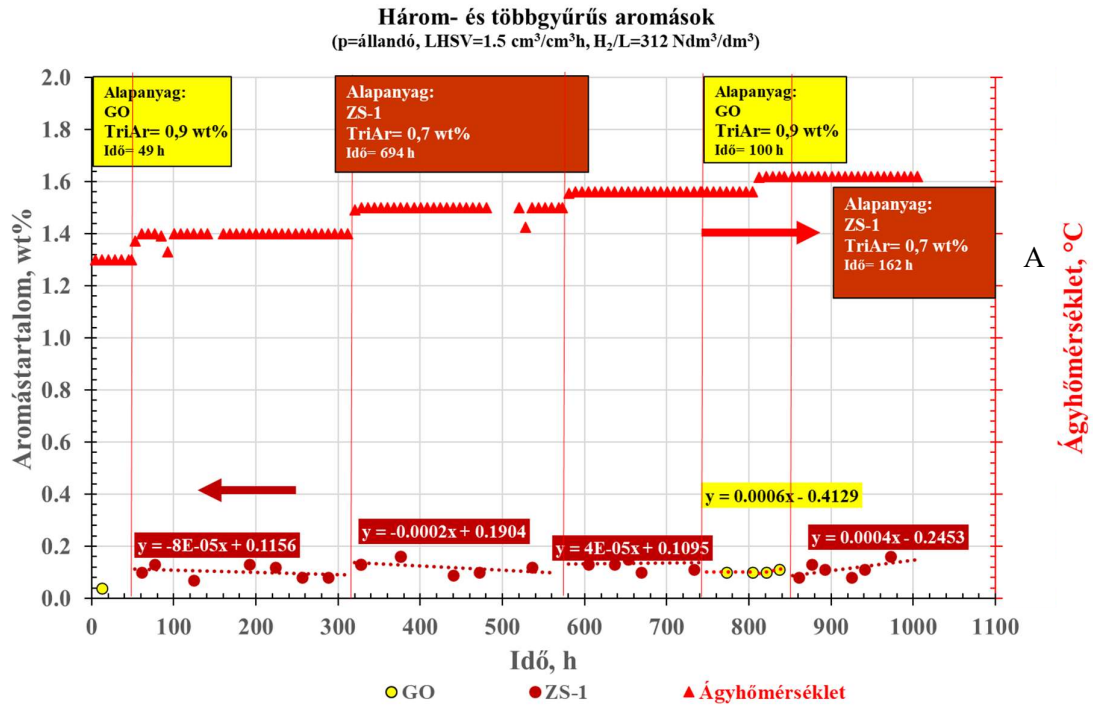
### Aromástartalom

A hosszúláncú trigliceridek befolyásolhatják az aromás vegyületek hidrogénezését, így a termékek aromástartalmának vizsgálata különösen fontos. A zsírsavláncok szintén negatívan hathatnak a katalizátor aromástelítő hatékonyságára. Ezek a molekulák ugyanazokhoz az aktív helyekhez kapcsolódnak a katalizátor felületén, így kiszorítva az aromásokat.

A három- és többgyűrűs aromástartalom (9. ábra) közel 0 % volt a gázolaj termékekben függetlenül az alapanyag minőségétől. Az ilyen típusú szénhidrogének koncentrációja és annak változása is nagyon kismértékű volt, a koncentrációkhoz illesztett egyenes meredeksége A+16°C-on volt a legnagyobb (0,004), ZS-1 alkalmazása esetén. Az aromások hidrogénezése erősen exoterm reakció, így a műveleti hőmérséklet növelése gátolja a telítődésüket. A kétgyűrűs aromás szénhidrogének (10. ábra) telítődése jelentős mértékben végbe ment, az idő függvényében, a hőmérséklet növelésével azonban enyhe növekedés volt megfigyelhető. Ez szintén az erős exoterm tulajdonsággal függ össze, de a vizsgált műveleti körülmények elsősorban nem az aromások hidrogénezésének kedveznek. Másrészt, a trigliceridek jelentős mértékben lefedik a katalizátor aktív helyeit, ezzel visszaszorítva az aromástelítést. A legmagasabb kétgyűrűs aromástartalom 1,93 % volt, a ZS-1 zsírtartalmú alapanyagból

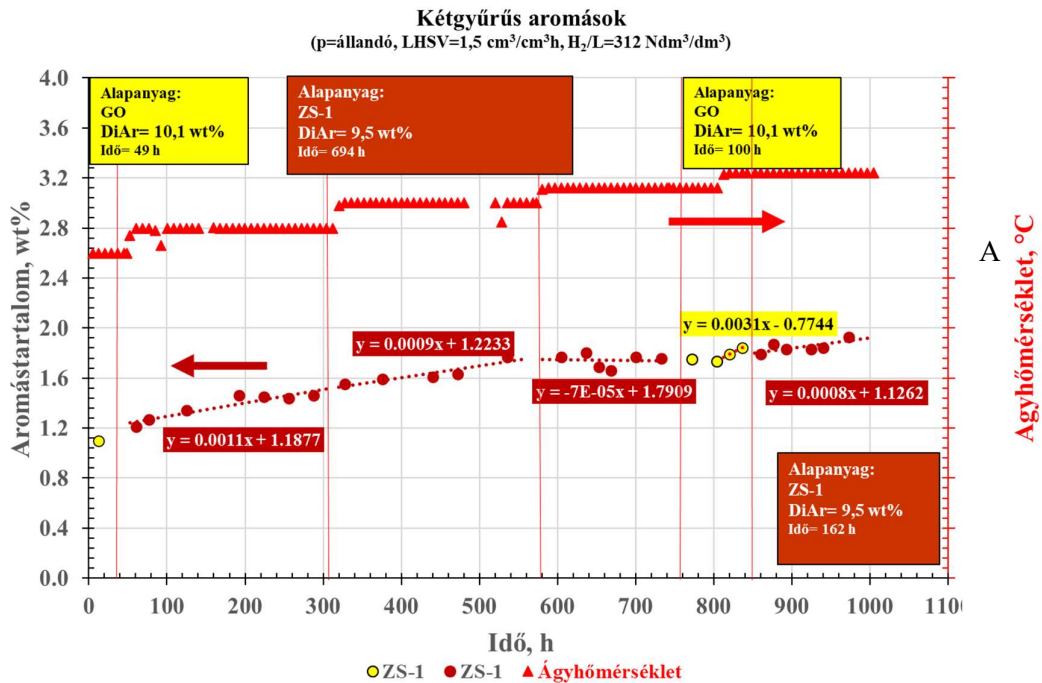


keletkezett A+16°C-on. A GO alapanyagból előállított termékek átlagos kétgyűrűs aromástartalma 1,82 % volt (legnagyobb érték: 1,84 %).



9. Ábra

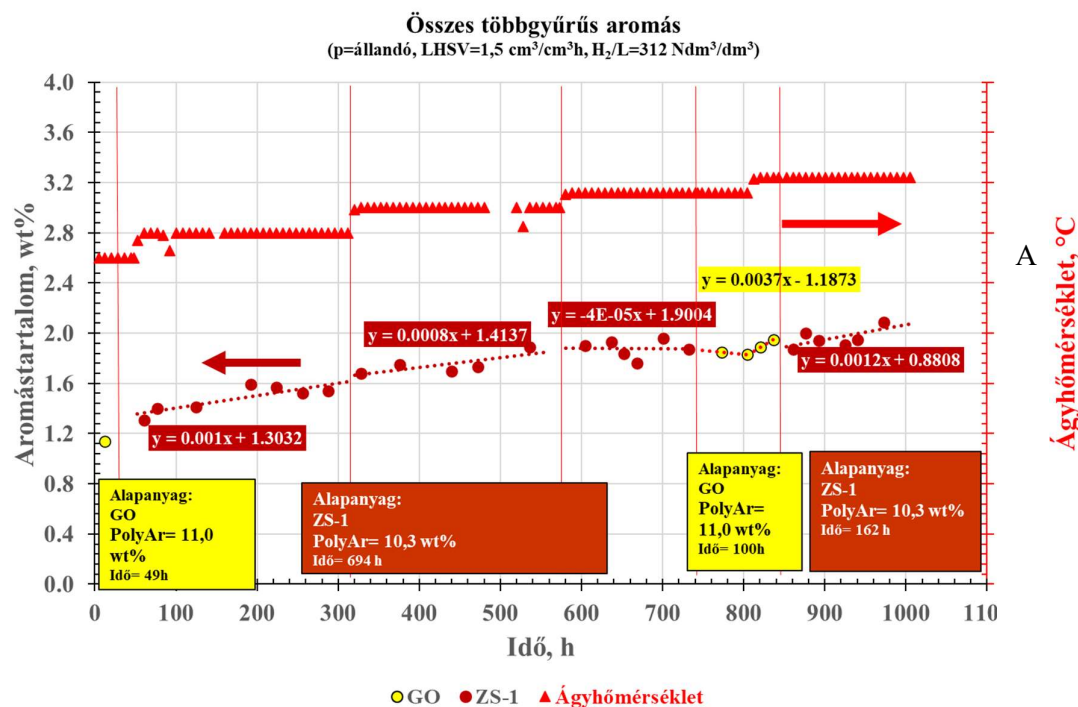
Háromgyűrűs aromás szénhidrogének koncentrációjának változása



10. Ábra

Kétgyűrűs aromás szénhidrogének koncentrációjának változása

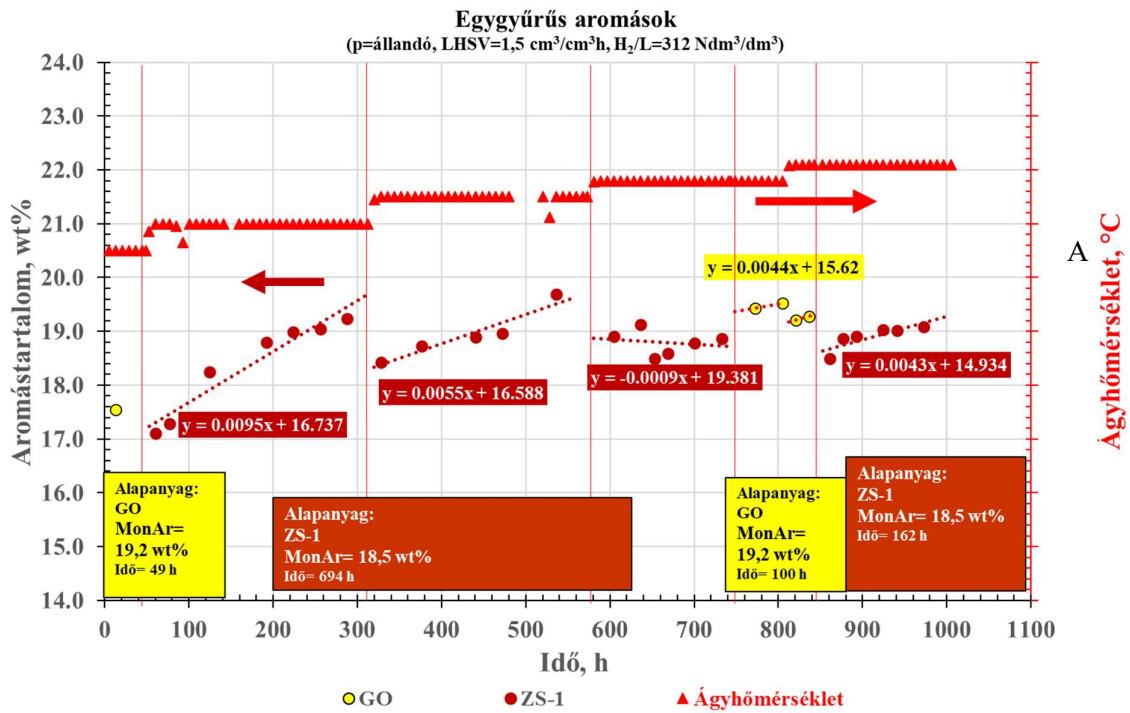
Az összes többgyűrűs aromás szénhidrogéntartalom változása a 11. ábrán látható. Ez az összegzett két- és háromgyűrűs romások mennyiségét jelenti. Ezek alapján megállapítható, hogy a többgyűrűs aromástartalom lényegesen alacsonyabb volt, mint az EN 590 dízelgázolaj termékszabványban előírt érték – legfeljebb 8,0 %. A legmagasabb többgyűrűs aromástartalmú termék zsírtartalmú alapanyagból származott, ennek értéke 2,09 % volt.



11. Ábra

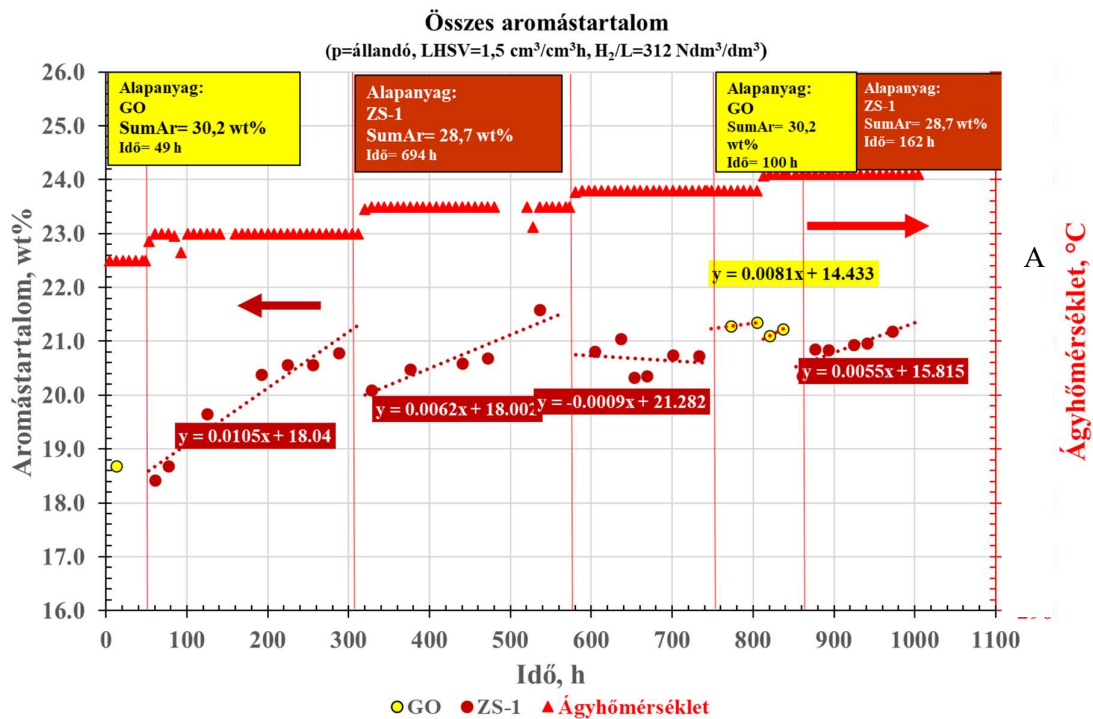
Többgyűrűs aromás szénhidrogének koncentrációjának változása

A cseppfolyós termékek egygyűrűs aromástartalma monoton emelkedett, függetlenül az alapanyag minőségétől (12. ábra). Ennek oka, hogy a többgyűrűs aromások egygyűrűsökké hidrogéneződnek. Ahogy az ábrán is látható, a termékek egygyűrűs aromástartalma egyes esetekben meghaladja az alapanyagnál mért értéket. Az ilyen aromás szénhidrogének hidrogénezése csak a vizsgátnál jóval alacsonyabb hőmérsékleten megy végbe, az alkalmazott paramétereknél termodinamikailag gátolt a hidrogénezésük. Például az  $A+16^{\circ}\text{C}$ -on, állati zsírt tartalmazó alapanyagból előállított termékek egygyűrűs aromástartalma 18,49 – 19,09 % között változott, míg ennek az alapanyagnak az egygyűrűs aromástartalma 18,2 % volt. Az összes aromástartalom a fentiek alapján változott (13. ábra).



12. Ábra

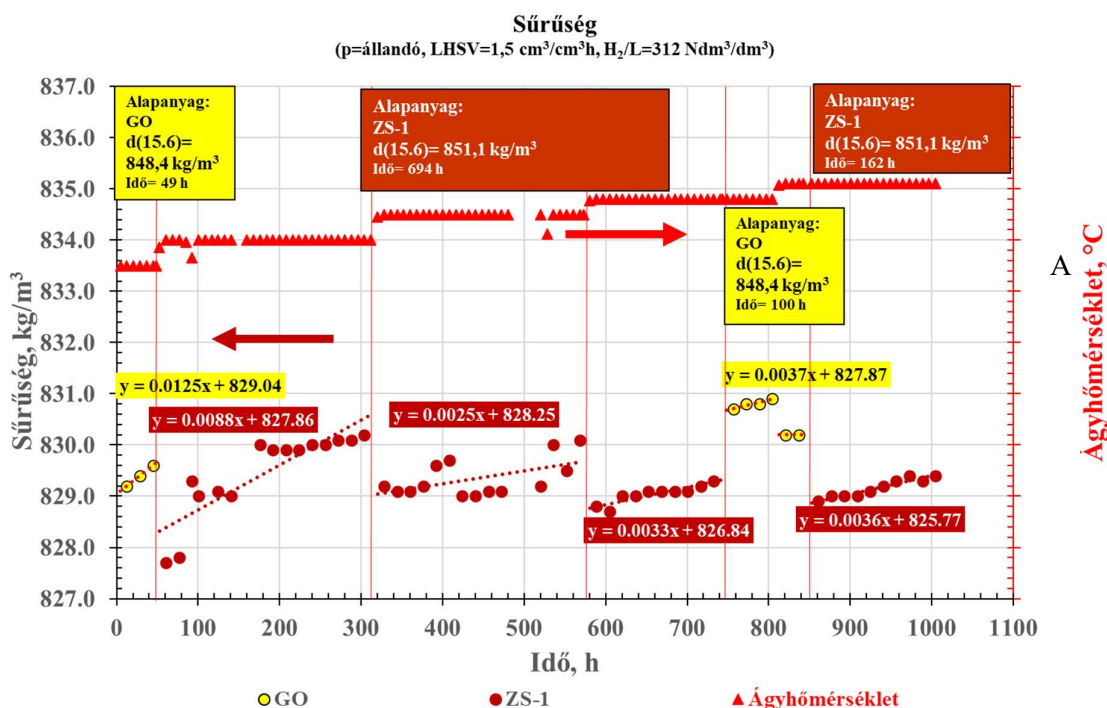
Egygyűrűs aromás szénhidrogének koncentrációjának változása



13. Ábra

Összes aromástartalom változása

A termékek sűrűségét jelentősen befolyásolja azok aromástartalma. Így a terméksűrűség az aromástartalom változásához hasonlóan alakult (14. ábra). Jelentős különbség volt a két különböző alapanyagból előállított termékek sűrűség értékei között. A zsírból keletkező n-paraffinok és az aromások koncentrációjának csökkenése a termékben együttesen hozzájárul az alacsonyabb sűrűséghez. A mért értékek mindegyike a dízelgázolaj termékszabványban előírt tartományba esik (820 – 845 kg/m<sup>3</sup>). Az idő függvényében a sűrűség ugyanakkor enyhe növekedést mutat, alapanyagtól függetlenül (egyenesek meredeksége: 0.0025 – 0.0088, A+5°C és A+16°C között).



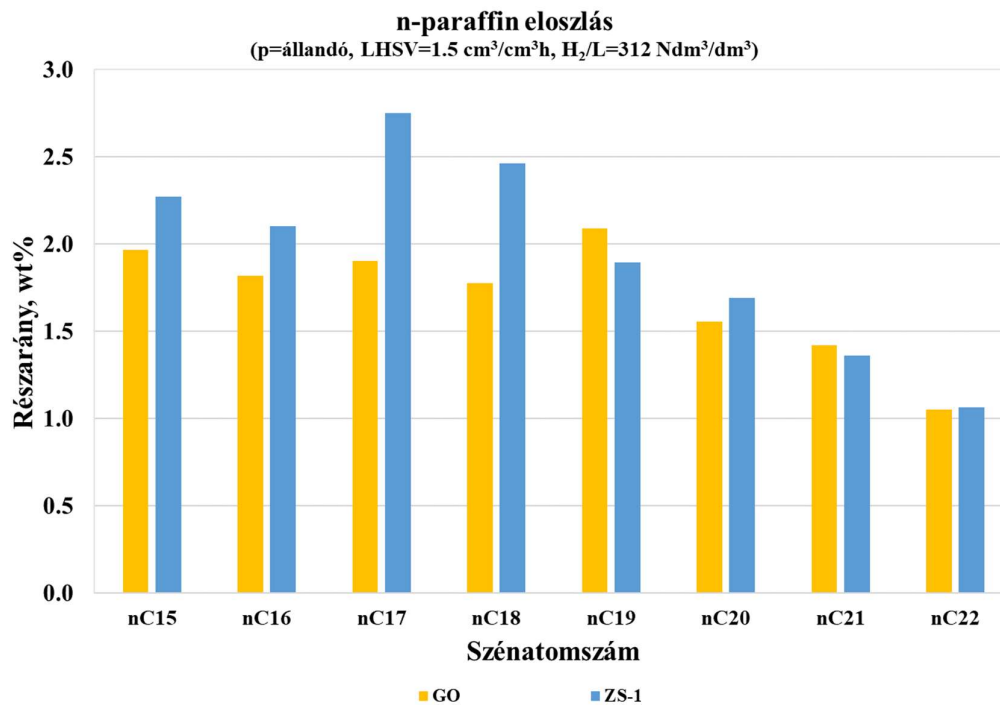
14. Ábra

A sűrűség (15,6°C) változása

### Paraffinoszlás

Vizsgáltam a cseppfolyós termékek n-paraffinoszlását is. A hulladék zsír trigliceridtartalma n-paraffinokká alakul az olefines kettőskötések telítését, oxigéneltávolítást és propánkihasadást követően. Ennek az átalakulásnak jelentős hatása van a termék n-paraffinoszlására. Ahogy a 15. ábrán látható, a nC15 – nC18 tartományban és az nC20 esetében növekedés tapasztalható az állati zsírból előállított minták esetében. A keletkezett nC15 és nC17 paraffinok a DCO<sub>x</sub> reakciókból származnak. Ezek a paraffinok kedvezőbbek az nC16 és nC18 paraffinokhoz képest (amelyek HDO reakciók során keletkeznek), mivel alacsonyabb zavarosodáspontot

eredményeznek, továbbá előállításuk kevesebb hidrogént igényel. Azonban kisebb termékhozamot is jelentenek a szénatom veszteség miatt.



15. Ábra

A cseppfolyós termékek n-paraffin eloszlása

### Termékhozamok

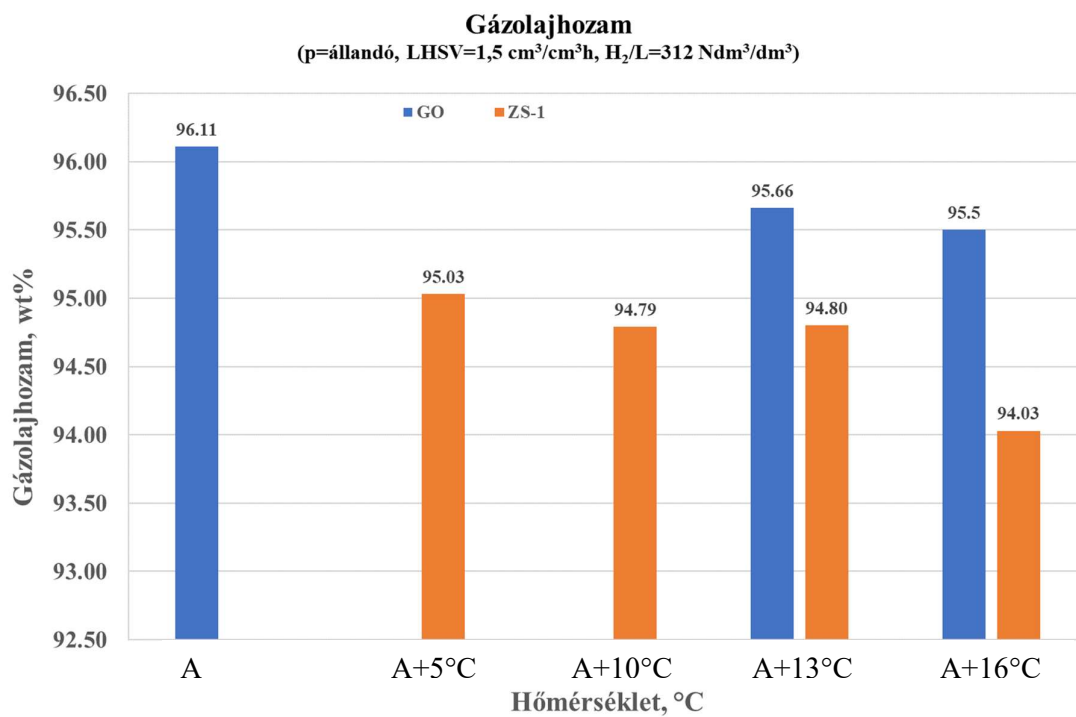
A termékhozamok és az egyes paramétereknél elért átlagolt terméktulajdonságok a 9. táblázatban láthatók. A ZS-1 alapanyag alacsonyabb gázolaj hozamot eredményezett (94,03 – 95,03 %) a GO alapanyaghoz képest (95,50 – 96,29 %) azonos körülmények esetén. A hőmérséklet növelésével csökken a gázolajhozam, míg a C1 – C4 gázhozam és benzinhozam párhuzamosan növekszik (16-18. ábrák). A hőmérsékletnövelés előtérbe hozza a hidrokrakkoló reakciókat. A trigliceridek n-paraffinokká történő átalakulása során  $DCO_x$  reakcióúton eltávolításra kerülő szénatom tömegveszteséget jelent. A  $DCO_x$  reakciók előtérbe kerülése növeli a savanyú gáz mennyiségét. Ez a növekedés a CO és  $CO_2$  keletkezésével magyarázható. A C1 – C4 hozam állati zsírt tartalmazó alapanyag felhasználása esetén magasabb (0,55 – 0,64 %). Ezt a trigliceridek hidrogénezése során lehasadó propán mennyisége okozza. A benzinhozam növekedése a hidrokrakkoló reakciókkal magyarázható. A különböző minőségű alapanyagok benzinhozamra gyakorolt hatását megvizsgálva megállapítható, hogy az állati zsír kisebb benzinhozamot eredményez (2,46 – 2,76 %). A hidrogénfogyás jelentősen növekedett

(19. ábra) állati zsírt tartalmazó alapanyag alkalmazása esetén (0,86 – 0,92 %). Azonban a hőmérséklet növelésével és így a HDO reakciók és az aromástelítés visszaszorulásával a hidrogénigény némiképp csökkent.

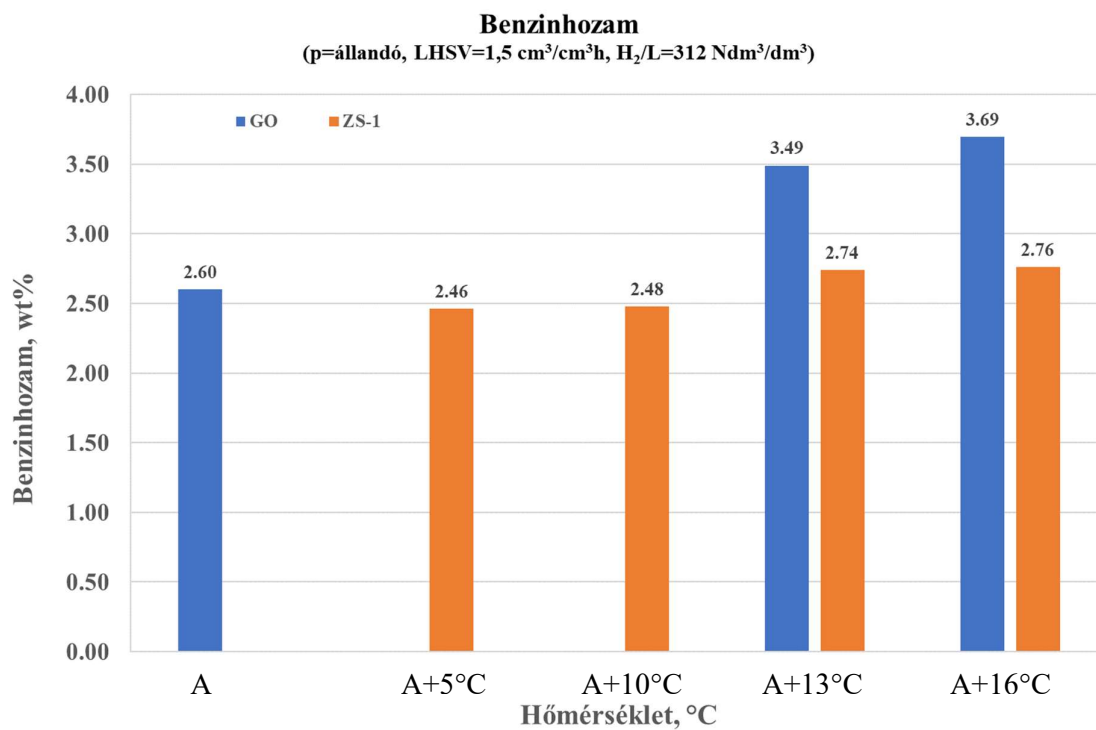
## 9. Táblázat

A kísérlet főbb eredményeinek összefoglalása

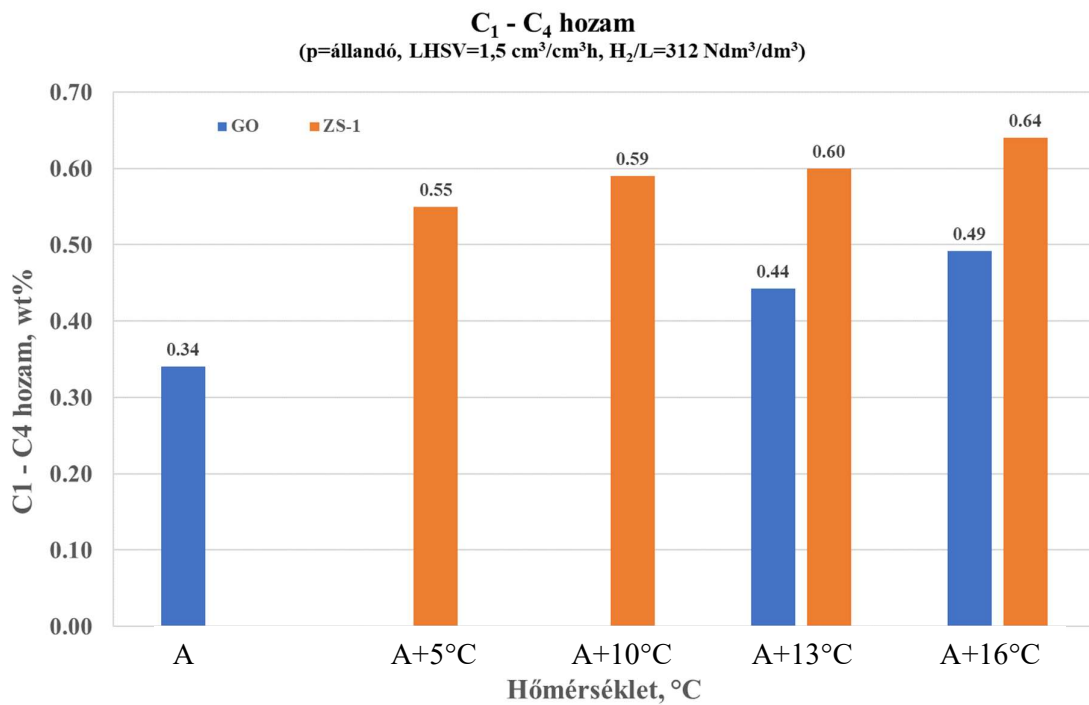
Alapanyag típusa	GO	ZS-1				GO	ZS-1
Műveleti körülmények							
Átlagos ágyhőmérséklet, °C	A	A+5	A+10	A+13	A+13	A+16	A+16
ppH <sub>2</sub> , bar	állandó						
LHSV, cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup> h	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
H <sub>2</sub> /L, Ndm <sup>3</sup> /dm <sup>3</sup>	312	312	312	312	312	312	312
Hozamok							
Savanyú gáz, wt%	1,07	1,00	1,02	0,99	1,00	1,00	0,99
C1-C4, wt%	0,34	0,55	0,59	0,60	0,44	0,49	0,64
Benzin (C5-170°C), wt%	2,60	2,46	2,48	2,74	3,49	3,69	2,76
Gázolaj (170°C+), wt%	96,29	95,03	94,79	94,80	95,66	95,50	94,03
Kémiai H <sub>2</sub> fogyás, wt%	0,79	0,92	0,89	0,87	0,82	0,81	0,86
Terméktulajdonságok (átlagolt értékek)							
Sűrűség/15 °C, g/cm <sup>3</sup>	829,4	829,5	829,4	829,0	830,8	830,2	829,2
Kéntartalom, mg/kg	4,58	5,50	4,50	4,42	4,43	3,64	3,89
Nitrogéntartalom, mg/kg	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
HPLC							
Összes aromástartalom, wt%	18,68	19,86	20,69	20,67	21,32	21,17	20,86
Egygyűrűs, wt%	17,54	18,39	18,94	18,79	19,48	19,25	18,90
Kétgyűrűs, wt%	1,10	1,38	1,63	1,74	1,74	1,82	1,85
Három- és többgyűrűs, wt%	0,04	0,10	0,11	0,14	0,10	0,11	0,11
Összes poliaromás, wt%	1,14	1,48	1,74	1,88	1,84	1,92	1,96



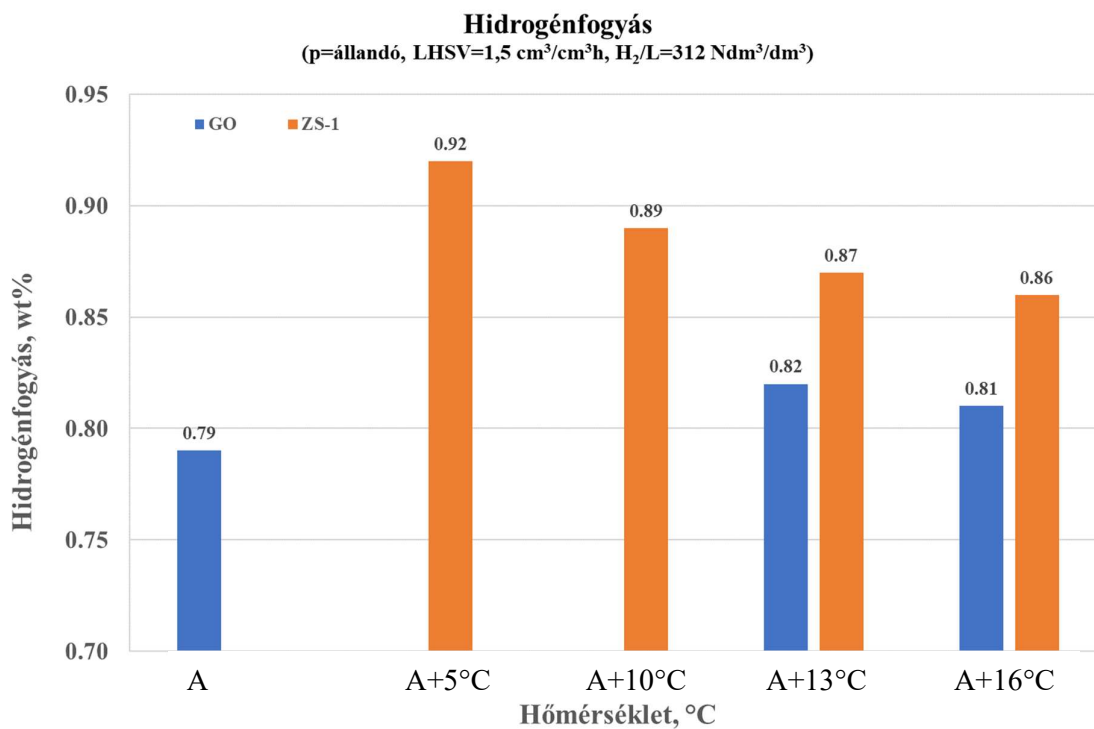
16. Ábra  
Átlagos gázolajhozam



17. Ábra  
Átlagos benzinhozam



18. Ábra  
Átlagos C1-C4 hozam



19. Ábra  
Hidrogénfogyás a műveleti paraméterek függvényében



## 5. Következtetések és javaslatok

Kísérleti munkám legfőbb eredménye, hogy a vizsgált minőségű hulladék állati zsír megfelelőnek bizonyult kénes gázolajjal történő közös átalakítására (co-processing), az alkalmazott katalizátoron és műveleti paraméterek mellett. A reaktorteszt során nyomásnövekedés és reaktordugulás nem volt tapasztalható.

A ZS-1, 3% állatizsír + GO alapanyagból származó termékek vizsgálata alapján megállapítottam, hogy az alapanyagminőség nem volt jelentős hatással a termékminőségre és termékhozamra a fosszilis GO alapanyagból nyert termékekhez képest. Sikerült a kísérlet teljes hosszában az EN 590 szabványban előírt max. 10 mg/kg kéntartalom alatti gázolajterméket előállítani, megcélözva az 5 mg/kg célértéket. A katalizátortöltet megfelelő kéntelenítő aktivitást mutatott. A hulladék zsírnak minimális negatív hatása volt a kéntelenítő hatékonyságra. Ez a negatív hatás az oxigéneltávolító és kéneltávolító reakcióknak a katalizátor azonos aktív helyeiért történő versengésével magyarázható. A vizsgált gázolajkéntelenítő katalizátor elég robusztus ahhoz, hogy ellenálljon az alapanyagban lévő és a reakciók során keletkező szennyezőknek (pl. víz).

A hidrogénfogyás növekedett (~10%), továbbá CO, CO<sub>2</sub> és metán is keletkezett melléktermékként. A keletkező n-C<sub>15</sub> and n-C<sub>17</sub> paraffinok előnyösek a dízelgázolaj alacsony hőmérsékleti tulajdonságai (zavarosodáspont, hidegszűrhetőségi határhőmérséklet) szempontjából.

A katalizátort 1000 órán át alkalmaztam védő katalizátorréteg nélkül, a legmagasabb hőmérséklet A+16°C volt, ami jóval alacsonyabb a katalizátor élettartamának végén jellemző hőmérséklettől. Az alapanyag szennyezőinek nem volt jelentős hatása katalizátor teljesítőképességére.

A kísérleti munka folytatásaként - a pozitív laboratóriumi reaktortesztek eredményei alapján - célszerű lenne pontosítani a rendelkezésre álló kereskedelmi adatok alapján a hagyományos bioalapanyagok és a szennyezett, hulladék állati zsírok hatását a feldolgozás gazdaságosságára. Ezt követően üzemi tesztben is ki lehet próbálni hasonló szennyezettségű hulladék állati zsíradék hatását. Megbecsülni annak üzemeltetésre és a katalizátor ciklusidejére vonatkozó befolyását.

További feladat, hogy a 2030-ra kitűzött magas EU célszámok miatt folytatni kell az alternatív, nem élelmiszer alapú gázolajok és keverőkomponensek feldolgozhatóságának és előállíthatóságának vizsgálatát.

## 6. Összefoglalás

Az Európa Tanács és a Parlament a közelmúltban meghatározta, hogy a tagállamoknak 2030-ra a közlekedési ágazatban választani kell a kötelező erejű célérték (14,5%-kal kell csökkenteni az üvegházhatású gázok kibocsátásintenzitását), vagy a kötelező részarány (a végsőenergia-fogyasztáson belül a megújuló energiaforrások arányának legalább 29%-nak kell lennie) között. A megújuló részarány motorikus gázolajok esetében jelenleg főleg triglicerid alapú biodízzel és hidrogénezett trigliceridekkel történik növényi olajok, állati zsiradék és használt sütőolaj feldolgozásával. A biodízel mennyisége azonban az EN 590 dízel szabványban 7 tf%-ban korlátozott. A hidrogénezett trigliceridek előállítása önállóan, vagy kénes gázolajjal közösen történhet. Az így nyert paraffinok tulajdonságai közelebb állnak a kőolajból előállított gázolajéhoz, mint a biodízel. Alkalmazásuk szabványban nem korlátozott, pl. izomerizálást követően nagyobb mennyiségben is bekeverhetők gázolajba még télen is. A szakirodalmi adatok azonban korlátozottak a nagyobb szennyezőanyag-tartalmú, hulladék állati zsírok ilyen irányú feldolgozhatóságáról. Viszont az ilyen zsírok alacsonyabb ára jó alapot teremt vizsgálatukhoz. A téma jelentőségét jelzi, hogy sok kutató foglalkozik a témával.

A kísérleti munkám célja magas szennyezőanyag-tartalmú (kb. 60 mg/kg összes fém és 97 mg/kg foszfor), hulladék állati zsiradék kénes gázolajjal (kéntartalom 0,9010%) történő együttes feldolgozásának tanulmányozása volt egy az ipari gyakorlatban alkalmazott kéntelenítő katalizátoron, a gázolaj hidrogénezés műveleti paraméterek mellett, legalább 1000 órás kísérletben. A kísérletekhez laboratóriumi reaktorrendszert (ILS) alkalmaztam. Vizsgálataim során tanulmányoztam az alapanyag hosszú távú hatását a termékek főbb tulajdonságaira és a technológia műveleti paramétereire. Az alapanyagok és termékek tulajdonságainak meghatározására az MSZ EN 590 és az MSZ EN 14214 termékszabványokban alkalmazott vizsgálati módszereket, valamint <sup>1</sup>H NMR vizsgálatot és ICP módszert alkalmaztam.

Az eredmények alapján a katalizátortöltet megfelelő kéntelenítő aktivitást mutatott a 3% hulladék állati zsírt és kénes gázolajat tartalmazó alapanyag közös feldolgozása során is. A hulladék zsírnak minimális hatása volt a kéntelenítő hatékonyságra. A vizsgált gázolajkéntelenítő katalizátor megfelelőnek tűnik ahhoz, hogy ellenálljon az alapanyagban lévő és a reakciók során keletkező szennyezőknek is.

A kapott eredmények az ipari gyakorlatban is hasznosíthatók. Javasolt a gazdaságosság összehasonlítása a hulladék állati zsír alapanyagra, majd üzemi teszt lefolytatása.

## **7. Köszönetnyilvánítás**

Dolgozatom elkészítése kapcsán köszönetemet és nagyrabecsülésemet fejezem ki mindazoknak, akik a szakdolgozatom megírásában segítségemre voltak a MOL Nyrt. DS Finomítói Termékfejlesztés és Szolgáltatóközpont munkatársa közül. Köszönet tartozom mindenekelőtt Vojtela Tibor belső konzulensemnek és Dr. Kovács Ferenc külső konzulensemnek, akik értékes szakmai tanácsaikkal, építő jellegű kritikájukkal hozzájárultak dolgozatom színvonalának növeléséhez. Köszönöm továbbá Dr. Eller Zoltánnak az eredmények értékelésében nyújtott segítségét, Visnyei Olivérnek és Tehenics Ádámnak a szakirodalmak felkutatásában biztosított támogatását. Végül családomnak, akik türelemmel viseltettek irányomban az elmúlt egy év során.

## 8. Irodalomjegyzék

- Baladincz P., Hancsók J. (2015), Fuel from waste animal fats. *Chemical Engineering Journal*, 282: 152-160.
- De Paz Carmona, H., de la Torre Alfaro, O., Brito Alayón, A., Romero Vázquez, M. A. Macías Hernández, J. J. (2019), Co-processing of straight run gas oil with used cooking oil and animal fats. *Fuel*, 254(115583): 1-9.
- Dimitriadis, A., Chryssikou, L. P., Kokkalis, A. I., Doufas, L. I., Bezergianni, S. (2022), Animal fats valorization to green transportations fuels: From concept to industrially relevant scale validation. *Waste Management*, 143: 242-252.
- Hachemi, I., Kumar, N., Maki-Arvela, P., Ronie, J., Peurla, M., Hemming, J., Salonen, J., Murzin, D. Y. (2017), Sulfur-free Ni catalyst for production of green diesel by hydrodeoxygenation. *Journal of Catalysis*, 347: 205–221.
- Hancsók J., Hegedűsné Róka I., Perger J., Varga Z. (2000), Biodízelgyártás: illúzió vagy realitás?. *MOL Szakmai Tudományos Közlemények*, 1: 88-112.
- Hancsók J., Krár M., Holló A. (2006), Újgenerációs bio-motorhajtóanyagok I. *Magyar Kémikusok Lapja*, 61(8): 260-264.
- Hancsók J., Eller Z., Pölczmann Gy., Varga Z., Holló A., Varga G. (2013), Sustainable production of bioparaffins in a crude oil refinery. *Clean Techn. Environ Policy*, 16(7): 1445-1454.
- Holló A., Hegedűsné R. I., Kis G., Magyar J. (2003), Bioüzemanyagok európai helyzetképe. *MOL Szakmai Tudományos Közlemények*, 2: 44-53.
- Holló A., Wollmann A., Lónyi F., Valyon J., Hancsók J. (2018): Alternative Non-Food-Based Diesel Fuels and Base Oils. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 57: 11843–11851.
- http 1 A Tanács és a Parlament ideiglenes megállapodásra jutott a megújulóenergia-irányelvvel kapcsolatban. <https://www.consilium.europa.eu/hu/press/press-releases/2023/03/30/council-and-parliament-reach-provisional-deal-on-renewable-energy-directive/> (megtekintve: 2023. április 28.)
- http 2 Az Európarlament és a Tanács 1069/2009/EK Rendelete. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/HU/TXT/PDF/?uri=CELEX:32009R1069&from=en> (megtekintve: 2023. április 28.)
- http 3 A Bizottság 142/2011/EU Rendelete. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/HU/TXT/PDF/?uri=CELEX:32011R0142> (megtekintve: 2023. április 28.)
- http 4 World Oil Outlook 2022. <https://wo.opec.org/pdf-download/index.php> (megtekintve: 2023. április 28.)
- http 5 Neste Renewable Diesel Handbook. [https://www.neste.com/sites/neste.com/files/attachments/neste\\_renewable\\_diesel\\_handbook.pdf](https://www.neste.com/sites/neste.com/files/attachments/neste_renewable_diesel_handbook.pdf) (megtekintve: 2023. április 26.)
- http 6 ENI Bio-refining. <https://www.eni.com/assets/documents/eng/investor/presentations/2021/Presentation-Eni-Biorefining-2021-2024.pdf> (megtekintve: 2023. április 26.)
- http 7 Megkezdődött a bioüzemanyag előállítás a Dunai Finomítóban. <https://mol.hu/hu/molrol/mediaszoba/7672-megkezdodott-a-biuzemanyagok-elallitasa-a-dunai-finomitoban> (megtekintve: 2023. április 20.)
- http 8 Termelőegységek. <https://molgroup.info/hu/uzleteink/downstream/termelőegységek> (megtekintve: 2023. április 20.)

- Kovács F. (2006): Növényolaj-zsírsav-metilészterek előállítása és vizsgálata. Doktori (PhD) értekezés, Pannon Egyetem, Veszprém, 141 p.
- Long, F., Liu, W., Jiang, X., Zhai, Q., Cao, X., Jiang, J., Xu, J. (2021), State-of-the-art technologies for biofuel production from triglycerides: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 148(111269): 1-23.
- Visnyei O., Holló A., Varga G., Thernesz A., Hancsók J. (2019), Bio-paraffin Mixture Production from Waste Lard. *Chemical Engineering Transactions*, 76: 1351-1356.

## 9. Nyilatkozatok

### NYILATKOZAT

#### a szakdolgozat nyilvános hozzáféréséről és eredetiségéről

A hallgató neve: Dr. Holló András  
A Hallgató Neptun kódja: AF7ZEH  
A dolgozat címe: Hulladék állati zsíradékok energetikai hasznosítása  
A megjelenés éve: 2023  
A konzulens tanszék neve: MATE Egyetemi Laborközpont

Kijelentem, hogy az általam benyújtott záródolgozat/szakdolgozat/diplomadolgozat/portfólió<sup>1</sup> egyéni, eredeti jellegű, saját szellemi alkotásom. Azon részeket, melyeket más szerzők munkájából vettem át, egyértelműen megjelöltem, s az irodalomjegyzékben szerepeltettem.

Ha a fenti nyilatkozattal valótlan állítottam, tudomásul veszem, hogy a Záróvizsga-bizottság a záróvizsgából kizár és a záróvizsgát csak új dolgozat készítése után tehetek.

A leadott dolgozat, mely PDF dokumentum, szerkesztését nem, megtekintését és nyomtatását engedélyezem.

Tudomásul veszem, hogy az általam készített dolgozatra, mint szellemi alkotás felhasználására, hasznosítására a Magyar Agrár- és Élettudományi Egyetem mindenkor szellemi tulajdonkezelési szabályzatában megfogalmazottak érvényesek.

Tudomásul veszem, hogy dolgozatom elektronikus változata feltöltésre kerül a Magyar Agrár- és Élettudományi Egyetem könyvtári repozitori rendszerébe.

Kelt: 2023 év 05 hó 02 nap

  
Hallgató aláírása

<sup>1</sup> A megfelelő dolgozattípus meghagyása mellett a többi típus törlendő.

## KONZULTÁCIÓS NYILATKOZAT

A Dr. Holló András (hallgató Neptun azonosítója: AF7ZEH) konzulenseként nyilatkozom arról, hogy a szakdolgozatot<sup>1</sup> áttekintettem, a hallgatót az irodalmi források korrekt kezelésének követelményeiről, jogi és etikai szabályairól tájékoztattam.

A szakdolgozatot a záróvizsgán történő védelemre javaslom / nem javaslom<sup>2</sup>.

A dolgozat állam- vagy szolgálati titkot tartalmaz: igen nem<sup>3</sup>

Kelt: 2023 év 05 hó 03 nap

*Vojtko R. R.*

Belső konzulens

<sup>1</sup> A megfelelő dolgozattípus meghagyása mellett a többi típus törlendő.  
<sup>2</sup> A megfelelő aláhúzendő.  
<sup>3</sup> A megfelelő aláhúzendő.