

A dízel motorolajok biodízel szennyeződésének meghatározásában rejlő bizonytalanságok

AGUILÁRNÉ VASS ERZSÉBET - KISDEÁK LAJOS*

Bevezetés

Miért kell foglalkoznunk a címben felvetett kérdéssel?

Napjaink gyakran emlegetett kifejezései közé tartozik a „globális klímaváltozás” és a „fenntartható fejlődés”. Ezekről a problémákról jelenleg teljes bizonyossággal csak annyit mondhatunk, hogy megoldások hiányában súlyos következményekkel kell szembenéznünk. Mindent egybevetve meg kell állapítanunk, hogy nem vagyunk a megoldások birtokában. Természetesen eddig is tettünk lépéseket, amelyeknek van egy közös vonásuk: eleinte jónak tűntek. A megvalósítás fázisában jelentkező problémák, a napvilágra került új ismeretek azonban erősen megkérdőjelezték egyes lépéseket. Ezek közé tartoznak az első generációs bioüzemanyagokkal kapcsolatos európai és amerikai célkitűzések is.

A politikai döntések után – a kétségek ellenére – beindult a bioüzemanyag ipar. Ma már bioetanol – vagy a belőle gyártott ETBE (etil-tercier-butil-éter) – tartalmú benzinnel, és biodízel tartalmú gázolajjal autózunk. A biodízel alkalmazása a globális kérdések mellett több műszaki problémát is felvetett. Ezek a műszaki problémák indokolják, hogy foglalkozzunk a biodízellek a motorokra és motorolajokra gyakorolt hatásával, a járművek üzemeltetésében jelentkező új problémákkal és feladatokkal.

1. Bioüzemanyagok

A bioüzemanyagok egyidősek a belsőégésű motorokkal. Nikolaus Otto etanol hajtású motort épített, Rudolf Diesel motorját pedig – miután a szénpor nem vált be üzemanyagként – eleinte mogyoróolaj hajtotta.

Bár a hagyományos, első generációs biodízel alkalmazásának gondolata már több mint húsz évvel ezelőtt vetődött fel, a bioüzemanyag-ipar mégis fiatalnak tekinthető. A bioüzemanyagok a magas előállítási költségeik miatt ugyanis nem voltak versenyképesek a hagyományos

* vegyészmérnök, analitikai szakmérnök, MOL-LUB Kft.
kenéstechnikai szolgáltatás vezető, MOL-LUB Kft.

üzemanyagokkal. Emiatt ma sem létezik a bioüzemanyagokra – tágabb kört tekintve az alternatív motorhajtó anyagokra – vonatkozó, általánosan használt kategorizálás.

A továbbiakban a leggyakrabban használt rendszerezést fogjuk követni, és mellőzzük azon anyagok említését, amelyek jelenlegi ismereteink szerint a jövőben csupán marginális szerepet fognak játszani.

Első generációs bioüzemanyagok

- Fermentációs eljárással előállított alkoholok, elsősorban bioetanol
- Észterezési eljárással gyártott biodízel
- Hidrogénezett növényi olaj

Második generációs bioüzemanyagok

- Lignocellulóz alapú alkoholok, elsősorban bioetanol
- Fischer-Tropsch szintézissel gyártott biodízel (BTL dízel üzemanyag)
- Bio-dimetil-éter (Bio-DME)
- Biometanol
- Bio-SNG (szintetikus, természetes eredetű gáz, Synthetic Natural Gas)

A fenti kategorizálás tehát kiforratlan és elnagyolt. A bio-dimetiléter (Bio-DME) mellett például említhetjük volna a biológiai eredetű alapanyagokból előállított éterek teljes családját, amelybe a motorbenzinek additív biokomponenseként alkalmazott, biológiai alapanyagokból gyártott etil-tercier-butil-éter (ETBE) is tartozik. A MOL Nyrt. által forgalmazott motorbenzinek ezt a biokomponenst tartalmazzák oktánszám növelés céljából.

1.1. Első generációs bioüzemanyagok

Első generációs bioetanol

Az első generációs bioetanol fermentációs eljárással készül, magas cukor- vagy keményítő tartalmú növényi alapanyagokból. A felhasználható növények: cukornád, cukorrépa, cukorcirok, illetve keményítő tartalmuk miatt a búza, kukorica, stb.

A szikragyújtású motorok alternatív üzemanyagaként, illetve a motorbenzinek keverő komponenseként használt bioetanol alkalmazásával kapcsolatban nincsenek számottevő műszaki fenntartások. A motorgyártóknak figyelniük kell a bioetanol nemfémes anyagokkal való összeférhetőségére.

Első generációs biodízel

Az első generációs biodízel növényi magvak olajtartalmából származó, ún. észterezési folyamattal gyártott motorhajtóanyag. A nem kielégítő tárolási stabilitása és több, további kedvezőtlen tulajdonsága miatt elsősorban keverő komponensként használatos. A szokásos elvek alapján épített korszerű dízelmotorok nem alkalmasak 100% első generációs biodízel üzemanyaggal történő üzemeltetésre. Az első generációs biodízel előállításával és használatával kapcsolatos problémákkal a későbbiekben bővebben foglalkozunk.

Hidrogénezett növényi olaj

Nincs egyetértés abban, hogy a hidrogénezett növényi olajat első-, vagy második generációs üzemanyagnak kell-e tekinteni, de ez nem lényegi kérdés. A magas nyomáson és hőmérsékleten végzett hidrogénezés során a növényi olajat alkotó vegyületek átalakulnak. Eredményként egy kémiaiilag stabil, fizikai és motorikus tulajdonságaiban kiváló dízel üzemanyagot kapunk. A hidrogénezett növényi olaj korlátozások nélkül használható korszerű dízelmotorok működtetéséhez. Az Európai Járműgyártók Szövetsége (ACEA) előnyben részesíti az első generációs biodízelhez képest.

A HVO (Hydrotreated Vegetable Oil) dízel üzemanyag nem rendelkezik azokkal a hátrányos tulajdonságokkal, amelyek az első generációs biodízel használata során jelentkeznek. Mivel azonban gyártásának alapanyagát növényi olajok képezik – amelyek előállításához nagy mezőgazdasági területek szükségesek – a jövőbeni versenyképessége több mint kérdőjeles.

Másik, nem elhanyagolható hátránnyként meg kell említeni a gyártóberendezés magas beruházási igényét.

1.2. Második generációs bioüzemanyagok

A második generációs bioüzemanyagok gyártása esetén biomassza teljes tömegét – tehát nem csupán a magvakat – hasznosítják, természetesen bonyolultabb és drágább technológiai folyamatok segítségével. Ilyen módon ugyanannyi bioüzemanyag előállításához lényegesen kisebb mezőgazdasági területet kell művelni. A bioüzemanyagok előállításához szükséges mezőgazdasági terület nagysága kulcskérdés, amellyel érdemes részletesebben foglalkozni. Ebből a szempontból kizárólag a második generációs technológiák tekinthetők

perspektivikusnak, a segítségükkel előállított bioüzemanyagok tömeges kereskedelmi forgalmazása azonban az előrejelzések szerint még minimum öt évet várhat magára.

Lignocellulóz alapú bioetanol

A növényi sejtfalak fő alkotója a cellulóz. A sejtek közötti „ragasztóanyag” feladatát a hemicellulóz látja el. A lignin a sejtek öregedése során a cellulózváz üregeit tölti ki. A cellulóz, a hemicellulóz és a lignin együttesen alkotják a lignocellulóz kompozíciót.

A bioetanol gyártása kétféle módon történhet. Az egyik eljárás szerint a papírgyártásnál alkalmazott módon az alapanyagból elkülönítik a lignocellulóz összetevőit, majd kémiai úton, vagy enzimek segítségével hidrolizálják azokat. A hidrolízist fermentáció követi, amelynek eredményeként előáll a bioetanol. Ezzel az eljárással a nem fermentálható lignin nem hasznosul.

A másik módszer az alapanyagok elgázosításával indul. A megfelelően tisztított, és megfelelő összetételű szintézisgázból katalitikus úton állítanak elő etanolt.

Második generációs biodízel

A második generációs biodízel – az ún. BTL (Biomass to Liquid) gázolaj fizikai és motorikus tulajdonságaiban is lényegesen felülmúlja az első generációs biodízel jellemzőit, sőt, a hagyományos gázolajnál is lényegesen jobb jellemzőkkel rendelkezik. Gyártástechnológiája ma is fejlesztés alatt van, de már működnek olyan üzemek, amelyek kereskedelmi célokra gyártanak BTL üzemanyagot (Neste Oil, Finnország; Choren Industries GmbH, Freiberg, Németország). A BTL dízel üzemanyag gyártása rendkívül beruházás-igényes.

Bio-dimetil-éter

A biológiai alapanyagokból gyártott éterek között ígéretesnek tűnő motorhajtó anyag a Bio-DME (bio-dimetil-éter). Előállítható a metanol katalitikus dehidrációjával, vagy a bioetanolhoz hasonlóan biomasszából nyert szintézisgáz katalitikus reakciója útján.

A dimetil-éter környezeti hőmérsékleten és nyomáson gáz halmazállapotú, de 5 bar nyomáson cseppfolyósodik. Ilyen értelemben az LPG-hez vagy autógázhoz hasonlít, a kezelése is hasonló eszközöket igényel. Fizikai tulajdonságai azonban az autógázzal ellentétben

kompressziógyújtású motorok üzemeltetésére teszik alkalmassá. A DME tehát a dízelmotorok, és a fejlesztés alatt álló HCCI-CAI motorok hajtóanyaga.

DME alkalmazása mellett nincs szükség a jelenleg megszokott porlasztási nyomásra, ami egyszerűsíti az üzemanyag-ellátó rendszert. További előnyt jelent, és költségmegtakarítást eredményez, hogy a DME rendkívül tisztán ég. Emiatt elmaradhatnak a bonyolult és költséges kipufogógáz-kezelő rendszerek.

Hátrányként kell említeni, hogy a DME energiasűrűsége alacsony, a hagyományos gázolaj energiasűrűségének csupán 65%-a. A járművekre tehát nagy és nyomásálló üzemanyagtartályokat kell építeni.

Európában 2008. szeptemberében Bio-DME projekt indult. Projektirányítóként, valamint motor- és járműgyártóként a VOLVO Powertrain AB, vegyipari berendezéseket gyártó vállalként a Chemrec AB és a Haldor Topsøe A/S, kutató-fejlesztő társaságként az ETC, az üzemanyag-ellátó rendszer gyártójaként a Delphi Diesel System Ltd, disztribútorként a Preem Petroleum AB és a Total France olajtársaság vesz részt a projektben. A projekt finanszírozásában az Európai Unió is részt vállalt 8,2 Milliárd € tőkével.

A svédországi Piteå városában épülő gyártóbázis 2012-ben kezd termelni. A Bio-DME előállításához a papírgyártás melléktermékeként keletkező, ún. „fekete likórt” hasznosítják.

A technológia rendkívül korszerű és gazdaságos: az elgázosított fekete likórból katalitikus szintézissel állítják elő a Bio-DME üzemanyagot.

2. Az első generációs biodízel

A növényi olajok (trigliceridek) közvetlenül nem alkalmasak dízelmotorok üzemeltetéséhez. Az észterezést metanollal vagy etanollal végzik, a művelethez folyékony katalizátort, leggyakrabban kálium-hidroxidot használnak. A folyamat során melléktermékként szabad glicerin keletkezik, amelyet elválasztanak. Természetesen a katalizátort is el kell távolítani. Az észterezés végeredményeként zsírsav-metil-észter (Fatty Acid Methyl Ester, FAME), vagy zsírsav-etil-észter (Fatty Acid Ethyl Ester, FAEE) keletkezik attól függően, hogy a triglicerid metanollal, vagy etanollal reagált. Ezeket a termékeket nevezik első generációs biodízeleknek.

A biodízelek köznapi elnevezése utal arra, hogy milyen eredetű természetes olajból készültek. A repceolajból, metanol felhasználásával gyártott biodízel neve repcemetilészter (RME).

Az alapanyagok változatosak lehetnek:

- Repceolaj
- Szójaolaj
- Napraforgó olaj
- Pálmaolaj
- Jatropha curcas olaj

A fentiek mellett állati eredetű olajok – pl. halolaj – is szóba jöhetnek. Használt sütőolajból szintén gyártanak biodízelt.

IDE KÉRNÉM AZ 1. ÁBRÁT.

Az alapanyagok eltérő összetételéből adódóan természetes, hogy az előállított biodízelek tulajdonságai is nagyon változatosak lehetnek. Még ugyanazon alapanyag esetén is – pl. ugyanazon repcefajta – okozhatnak különbséget az időjárási hatások, a betakarítás körülményei és időpontja, stb.

Az első generációs biodízel – és általában a bioüzemanyagok – felhasználását egyes időszakokban nagy bizakodás övezte. Ilyen hangulatban születtek a nagyra törő politikai célkitűzések Európában, és az Amerikai Egyesült Államokban egyaránt.

Az Európai Unió célul tűzte ki, hogy 2020-ra 20%-ra növeli a megújuló energiaforrások arányát a teljes energiafelhasználás vonatkozásában. A járművek hajtására szolgáló üzemanyagok megújuló részarányának növelését ugyanezen időpontig 10%-ban állapították meg.

Ha motorhajtó anyagok megújuló részarányát kizárólag első generációs biodízel és bioetanol felhasználásával szeretnék elérni, az EU mezőgazdasági területeinek 38%-át bioüzemanyag termelésre kellene átállítani.

Ezt persze a döntéshozók is tudták. Számításuk szerint a hiányzó bioüzemanyag túlnyomó része trópusi éghajlatú fejlődő országokból fog származni. Ez már ma is így van, és látjuk a következményeit is.

Brazíliában évente kb. 325.000 hektár esőerdőt irtanak ki, hogy a helyén szóját termeljenek. Hasonló a helyzet Indonéziában is, annyi különbséggel, hogy a felégetett esőerdők helyén

pálmaültetvények virulnak. Ha így folytatódik, 2022-re eltűnik az utolsó hektár indonéz esőerdő is.

A „Föld tüdeje” tehát komoly veszélyben van. Az esőerdők szén-dioxid és vízgőz formájában felszívódnak a légkörben. Ezt a folyamatot abszurd módon a szén-dioxid terhelés csökkentésére irányuló törekvések indították el. Védett fajok pusztulnak ki. A keletkezett károk nagy része nem is számszerűsíthető. Indonézia ma már az Amerikai Egyesült Államok és Kína után a harmadik helyen áll szén-dioxid kibocsátás vonatkozásában.

Folytassuk az értékelést az Energia Klub Környezetvédelmi Egyesület 2007. novemberében közzétett megállapításainak nem szó szerinti felidézésével.

- Az első generációs bioüzemanyagok önmagukban nem alternatívái a fosszilis üzemanyagoknak.
- Az Európai Unió 2010-re illetve 2020-ra vonatkozó célértékeit felül kell vizsgálni, a klímaváltozás mérséklésére hatékonyabb technológiák is rendelkezésre állnak.
- A második generációs bioüzemanyagok alkalmazása hatékonyabb eszköz lehet. Ebben a kérdésben még további vizsgálatokra van szükség.
- Az első generációs bioüzemanyagok termelése nem oldja meg az agrárium jelenlegi problémáit, a megoldásnak csak kiegészítő eleme lehet.
- A jelenlegi, intenzív mezőgazdasági termelés önmagában is súlyos környezeti károkat okoz, vagyis hosszú távon környezeti szempontból nem tartható fenn. Az energianövények növekvő mennyiségű intenzív termelése elmélyíti ezt a problémát.

Gond tehát van bőven, de még nem soroltuk fel valamennyit.

A bioüzemanyagok előállításának fontos jellemzője az energiamérlegük. Ez alatt azt értjük, hogy egységnyi energiatartalmú fosszilis energia felhasználásával hány egység energiatartalmú bioüzemanyagot kapunk.

Ebben a kérdésben sokféle tanulmány jelent meg sokféle eredménnyel. A sokféle eredmény részben érthető. Könnyű belátni, hogy a különböző növények termés hozama, illetve az egy hektár területről betakarított termésből előállítható biodízel mennyisége eltérő. Míg például egy hektár területről betakarított repceből 0,9 – 1,2 tonna biodízel nyerhető, addig a *Jatropha curcas* esetében ez az érték 1,6 tonna körül mozog.

Az sem vitatható, hogy egy trópusi pálmaliget „fenntartása” lényegesen kevesebb energiát – pl. fosszilis üzemanyagot – igényel, mint egy kötött talajon művelt, szántást, és egyéb mezőgazdasági műveleteket igénylő repceföld.

Érdekes módon azonban a számított energiamérlegek végeredménye nagyobb mértékben függ a kidolgozójának érdekeitől. Így eshet meg, hogy 0,66-tól 15-ig mindenféle eredménnyel találkozhatunk. A szkeptikusok szerint 1,0 fölötti energiamérleg csak kreatív könyveléssel érhető el.

Ha a lobbyérdekektől kevésbé befolyásolt adatokra támaszkodunk (pl. az IEA adatai), azt mondhatjuk, hogy a repce alapú biodízel energiamérlege kb. 2,0, míg a kukorica alapú bioetanol csupán 1,25 – 1,67 közötti energiamérleget produkál.

A történetnek még mindig nincs vége.

Az energiamérlegből könnyen meghatározható lenne, hogy milyen mértékben értük el a legfontosabb célunkat, az üvegház-hatású gázok kibocsátásának csökkentését. Ha az energiamérleg 2,0, a bioüzemanyag előállításától a felhasználásig összességében 50%-kal kevesebb szén-dioxidot bocsátunk ki.

Az első generációs biodízel azonban növeli a dízelmotorok nitrogén-oxid kibocsátását, ami közismerten lényegesen erősebb üvegház-hatást fejt ki, mint a szén-dioxid. Az üvegház-hatású gázok mérlege tehát felborul.

Napvilágot láttak olyan tanulmányok, amelyek szerint az első generációs biodízel gyártása és felhasználása inkább negatív, mint pozitív hatással van az üvegház-hatású gázok mérlegére.

Néhány mondat erejéig térjünk vissza a szükséges mezőgazdasági termőterület kérdésére. Hamar kiderült, hogy az első generációs bioüzemanyagok előállítása az élelmiszer termelés versenytársává vált. A termőföldet immár három célból használjuk: élelmiszertermelés, takarmánynövények termesztése, és bioüzemanyag előállítás céljaira. Az elmúlt években, Európában is észrevehető mértékben emelkedtek az élelmiszerárak. Mexikóban, 2007. elején tortilla-lázadásként emlegetett tömegtüntetés bontakozott ki. Ennek oka az alapvető élelmiszernek számító kukorica árának a duplájára emelkedése volt. Az áremelkedés oka az volt, hogy az Amerikai Egyesült Államok szubvencionált bioetanol-termelői szinte a teljes mexikói kukorica-készletet felvásárolták (Johnson, 2008). Várható, hogy a jövőben több, hasonló eseménynek leszünk tanúi.

A fentiek mellett több tanulmány igazolja, hogy az első generációs bioüzemanyagokat előállító ágazat munkahely-teremtő képessége csekély.

Pozitívum tehát nincs, csak a negatívumok halmozódnak. Termőföldjeinket tovább terheljük vegyszerekkel, a monokultúrás mezőgazdasági termelés további térnyerése, vagyis a biodiverzitás csökkenése pedig nehezen számszerűsíthető további károkat okoz.

3. Az első generációs biodízel felhasználása, motorikus hatásai

Az első generációs biodízel több tulajdonságában alulmarad a hagyományos gázolajjal szemben.

- Alacsony környezeti hőmérsékleten kedvezőtlenül viselkedik. Magasabb a hidegszűrhetőségi határhőmérséklete és folyáspontja. Ezek a jellemzők lényegesen különböznek attól függően, hogy a biodízel milyen alapanyagból készült. Alacsony környezeti hőmérséklet mellett tehát hidegindítási nehézségekre kell számítanunk.
- Rosszabb a kémiai, elsősorban az oxidációs stabilitása. Az oxidálódó biodízel az üzemanyag-ellátó rendszer elemeinek korrózióját váltja ki, lerakódásokat okoz a porlasztókon, lakkosodása folytán növeli a káros-anyag emissziót.
- Lényegesen védtelenebb bakteriális fertőzéssel szemben. Jelentős mennyiségű víz felvételére képes, a víztartalmú biodízel pedig a baktériumok melegágya. A fertőzött biodízel erősen korrozív hatású, és a szűrők gyors eltömődését váltja ki.
- A rosszabb kémiai stabilitása és a bakteriális elfertőződés miatt körülményesen és korlátozott ideig tárolható.
- A motorok üzemanyag-ellátó rendszereiben hagyományosan alkalmazott nemfém anyagokkal szemben rossz összeférhetőséget tanúsít.

A nem első generációs biodízelhez tervezett üzemanyag-ellátó rendszerek tehát nem alkalmasak biodízel üzemre. Ha mégis tartósan biodízelt használnánk, számíthatnánk a karbantartási költségek jelentős növekedésére. Nem meglepő, hogy már 5% körüli biodízel tartalmú dízel üzemanyag használata mellett is jelentkeznek gondok.

A további problémák megértéséhez vizsgáljuk meg a hagyományos gázolaj és az első generációs biodízel forráspon eloszlását.

IDE KÉRNÉM A 2. ÁBRÁT.

Látható, hogy a repce alapú első generációs biodízel kezdő forrása magas, forrása tartománya lényegesen szűkebb, mint a hagyományos gázolajé. Ez a különbség hatással van az égésfolyamatra is. A biodízel később gyullad, és rövid idő alatt ég el. A gyors égés növeli az égési véghőmérsékletet és végnyomást.

A magas égési véghőmérséklet több nitrogén-oxid keletkezését eredményezi. A magasabb égési végnyomás következtében a csapágyak túlterhelődhetnek.

A magas kezdő forrása következtében a motorolajba bejutó biodízel üzemanyag párolgási intenzitása a motorolaj hőmérsékletén rendkívül csekély. A jelenséget kissé leegyszerűsítve úgy fogalmazhatunk, hogy a motorolajba kerülő első generációs biodízel üzemanyag nem távozik el, felhalmozódik, és alacsony viszkozitásával hígítja a motorolajat.

Téli időszakban, a hideg motor indítását követő percekben jelentős mennyiségű üzemanyag kerülhet a motorolajba. Ilyen körülmények között a motorolaj felhígulása reális veszélyt jelent. Az alacsony viszkozitású, biodízellel szennyezett motorolaj nem képez elegendően vastag kenőanyagfilmet, így a motor kopása felgyorsul.

A Volkswagen Group of America behatóan vizsgálta az első generációs biodízel hatását hagyományos felépítésű dízelmotorokra. A kísérleti úton felvett indikátordiagramok teljes mértékben igazolták azokat a következtetéseket, amelyek a biodízel forrása görbájéből levonhatók. Az is látható, hogy a biodízel indikátordiagramja alatti terület kisebb, vagyis az első generációs biodízellel üzemelő motor teljesítménye kisebb.

IDE KÉRNÉM A 3. ÁBRÁT.

A kísérlethez használt motor alkatrészein jelentős károsodásokat tapasztaltak. Részben a biodízel gyenge oxidációs stabilitása miatt, részben a magas égési véghőmérséklet következtében a dugattyúfedélen és a gyűrű-zónában erős kocszos lerakódás jelentkezett. A másik szembeeső következmény a rendellenes kopás volt.

A kopás igényel még némi magyarázatot.

A fényképeken látható kopást nem okozhatta csupán a motorolaj felhígulása. Mint a legtöbb gépben, a belsőégésű motorokban sem biztosítható, hogy kedvezőtlen üzemi körülmények között is – pl. kis fordulatszám és nagy terhelés esetén – megfelelően vastag olajfilm alakuljon ki az egymáson elmozduló alkatrészek között. Emiatt a kenőolajok – a motorolajok

is – olyan adalékokat tartalmaznak, amelyek fémes érintkezés kialakulása során lépnek akcióba, és a lokális hőmérsékletnövekedés hatására lejátszódó kémiai folyamat révén akadályozzák meg az alkatrészek erős kopását. Ezeket az adalékokat poláros molekulájú vegyületek alkotják. A poláros molekulák a fémfelületekhez tapadnak, készenlétben állnak a fémes érintkezéssel járó intenzív kopás megakadályozására.

A problémát az okozza, hogy a biodízel üzemanyag molekulái is polárosak. Elfoglalják a kopásgátló adalékok molekuláinak pozícióit, de sokkal szerényebb mértékű kopásgátló hatás kifejtésére képesek.

A motorolajba kerülő biodízel üzemanyag tehát törvényszerűen megnöveli a motor kopását.

IDE KÉRNÉM A 4. ÁBRÁT.

4. A biodízelek összetételének meghatározására, és a biodízelrel való szennyeződés kimutatására elvileg alkalmazható technikai eljárások

A biodízelek összetételét figyelembe véve kétféle technika lehet alkalmas a biodízelrel szennyezett motorolajok vizsgálatára.

- Gázkromatográfia (GC)
- Infravörös spektroszkópia (IR)

A gázkromatográfia (GC) elve

IDE KÉRNÉM AZ 5. ÁBRÁT.

A kromatográfiás oszlopba egyenletes sebességgel egy semleges gázt, úgynevezett *vivőgázt* vezetnek be, ami *mozgófázisként* szolgál. A mintaoldatot egy megfelelő adagoló berendezés segítségével a *vivőgáz*ba injektálják, ahol a minta szinte azonnal elpárolog és már gázhalmazállapotban vándorol a kolonnában tovább, (vagy gázhalmazállapotban juttatják be).

Ha a kromatográfiás oszlopot csupán a *vivőgáz* és a vizsgált anyag összetevői töltik ki, a *vivőgáz* minden összetevőt azonos idő alatt juttatna el az oszlop egyik végétől a másikig. Az összetevők szétválasztását az oszlopban található szorpciós anyag – *állófázis* – végzi. Azok az összetevők, amelyek jobban kötődnek a szorpciós anyaghoz, lassabban mozognak, lemaradnak a kevésbé kötődő komponensekhez képest. Ennek megfelelően a vizsgált anyag

különböző összetevői a kromatográfiás oszlopban fokozatosan elkülönülnek, eltérő időpontokban érik el az oszlop végét.

Az oszlop végén valamilyen detektor észleli az egyes összetevőket. (Forrás: Horváth Miklós weblapja)

Az infravörös spektroszkópia (IR) elve:

A módszer lényege, hogy a speciális üveglapok között elhelyezkedő, vékony filmet alkotó vizsgálandó mintát az infravörös sugárzás tartományába eső elektromágneses sugárzással átvilágítjuk, és a mintán áteső, a minta molekuláris tulajdonságai által módosított sugárzás változását mérjük.

A következő ábrákon a két technika alkalmazását láthatjuk alapanyagok, biodízel és szennyezett motorolajok esetében.

IDE KÉRNÉM A 6. ÁBRÁT.

IDE KÉRNÉM A 7. ÁBRÁT.

A 6. ábra szerint a biodízel és a motorolaj GC felvétele jól elkülönül. A görbék alatti területek az összetevők tömegével arányosak. Első ránézésre a 7. ábra is kedvezőnek tűnik.

Mennyiségi értékelésre azonban csak az 1740 cm^{-1} hullámszámnál kapott ordináta-értékeket használhatnánk, ahol a biodízel és a motorolaj sugárzás elnyelése is intenzív. A motorolaj összetételének és jellemzőinek kismértékű változása olyan mértékű eltérést eredményezne a meghatározni kívánt biodízel koncentrációban, ami a mérési eljárást használhatatlanná tenné. A biodízel koncentráció méréséhez tehát a gázkromatográfiát kell használnunk.

5. A motorolajok biodízel tartalmának meghatározására szolgáló szabványok

ASTM D 3524

A szabvány alapján a dízelmotorból származó, valóságos körülmények között biodízel tartalmú gázolajjal szennyeződött motorolaj gázkromatográfiás felvételét laboratóriumi mintaelegyek felvételeivel kell összehasonlítani. A mintaelegyek különböző koncentrációban tartalmazznak ismert biodízel tartalmú gázolajat. A 8. ábra egy ilyen mintaelegy GC felvételét

mutatja. A kromatogram két csúcsa mellett a detektálásukig eltelt idő – az ún. retenciós idő – is szerepel. Ezt a két csúcst a gázolaj biodízel része hozta létre. A két csúcs alatti terület összegének és a kromatogram teljes területének aránya jó közelítéssel a motorolajba kevert biodízel tömegarányát jelenti.

IDE KÉRNÉM A 8. ÁBRÁT.

A 9. ábrán egy valóságos motorolaj minta gázkromatográfiás felvétele látható, amelybe a MOL-LUB Kft. vizsgálatai szerint szintén 10% B7 gázolaj került be. A két felvétel között különbség mutatkozik. Valóságos körülmények között a motorolajba kerülő gázolaj jelentős része elpárolog. A gázolaj részleges elpárolgása megváltoztatja a tömegarányokat, így a biodízel tartalomra hamis értéket kapunk.

IDE KÉRNÉM A 9. ÁBRÁT.

DIN szabvány szerinti eljárás

A DIN eljárás szilárd fázisú extrakción alapul. A szilárd fázison a poláros biodízel megkötődik, míg a kevésbé, vagy egyáltalán nem poláros összetevők hexános lemosással eltávolíthatóak. Ez a hexános fázis tartalmazza a motorolajat és az ásványi olaj alapú gázolajat. A szilárd fázison maradt biodízel dietil-éterrel nyerhető ki.

Az eljárás alkalmazása során bebizonyosodott, hogy egyes motorolaj adalékok a biodízellel azonos módon viselkednek. A dietil-éteres fázis tehát nem csak a biodízelt, hanem a poláros motorolaj adalékokat is tartalmazza. Az eljárás tehát csak korlátozottan használható, és minden esetben ismerni kell a motorolaj pontos összetételét. Mivel ez a feltétel gyakran nem teljesül, az eljárás alkalmazása több, mint kockázatos.

A MOL-LUB Kft. módszere

Vizsgálati eljárásunk kidolgozása során az ASTM D 3524 szabvány alap gondolatát követtük. Az összehasonlítás alapjául szolgáló laboratóriumi mintaelegyeket azonban olyan termikus kezelésnek vetettük alá, amely egy valóságos dízelmotorban lejátszódó folyamatot szimulálja. A termikus kezelés paramétereinek meghatározásához számos valóságos, biodízellel szennyezett motorolaj minta szolgált.

Módszerünk segítségével az ASTM szabvány elvi hibáját kiküszöbölve, a gyakorlat számára kielégítő pontossággal tudjuk meghatározni a motorolaj minták biodízel koncentrációját.

Sajnálatos módon ez a módszer is tartalmaz bizonytalanságokat. Ismernünk kell, hogy a motorolajba kerülő gázolaj milyen fizikai és kémiai tulajdonságokkal rendelkező biodízelt tartalmaz. Egyszerűbben fogalmazva tudnunk kell, hogy a biodízel milyen növényi olajból készült, és milyen a felhasznált biodízel gázkromatográfiás felvétele. Más jellemzőkkel rendelkezik pl. a repcemetilészter, szójametilészter, a pálmametilészter, stb. További problémát jelent, hogy a biodízel gyártásához – a világon mindenütt – használt sütőolajat is felhasználnak. A sütőolajok változó mennyiségben tartalmaznak állati eredetű zsírokat, amelyek lényeges változást okozhatnak a biodízel tulajdonságaiban.

Összefoglalás

Az első generációs bioüzemanyagok alkalmazása nem jelent hatékony eszközt a klímaváltozás hatásainak mérséklésére. A járulékos hatásait tekintve – az esőerdők pusztítása, az élelmiszerárak emelkedése, a felhasznált növények termesztését kísérő egyéb környezeti ártalmak, stb. – a végeredmény céljainkkal ellentétes. Az első generációs bioüzemanyagokra támaszkodva tehát nem lesz fenntartható a fejlődés.

Az első generációs biodízel motorikus tulajdonságai kedvezőtlenek. Számítanunk kell arra, hogy a hagyományos gázolaj fizikai és kémiai tulajdonságainak figyelembevételével konstruált dízelmotorok meghibásodásainak gyakorisága már 7% biodízel bekeverése mellett is növekedni fog.

A felsorolt negatívumok és károk ellenére – politikai döntések nyomán – a biodízel ipar felfutóban van, és ez a lendület várhatóan sokáig fog tartani. Az első generációs biodízel használatával járó problémákkal tehát foglalkozni kell.

A motorolaj-töltetekbe bejutó biodízel hatása lényegesen károsabb, mint amihez a hagyományos gázolaj kapcsán hozzászoktunk. Emiatt érdemes különös figyelmet a motorolajok biodízellel történő szennyeződésének vizsgálatára, a biodízel tartalom mérésre.

Nincsenek még olyan általánosan használható szabványok, amelyek alkalmasak lennének a biodízel tartalom korrekt mérésére. A MOL-LUB Kft. olyan házi módszert dolgozott ki, amely segítségével a motorolajok biodízel koncentrációja a gyakorlat számára szükséges pontossággal meghatározható.

A módszer széles körű alkalmazása azonban jelenleg még bizonytalanságokat hordoz magában. Alkalmazásához ugyanis ismerni kell a gázolajhoz kevert biodízel gázkromatográfiás felvételét. Mivel az Európai Unió korlátozások nélkül szabaddá tette a biodízel importot, a jövőben elvileg sokféle biodízellel lehet dolgunk. Magyarországon kizárólag repceolaj és használt sütőolaj keverékéből gyártanak biodízelt. A biodízel tulajdonságait már a kétféle alapanyag arányának megváltozása is módosítja. Az alapanyagok aránya gyártónként és időszakonként változhat, ami kismértékű és kezelhető bizonytalanságot jelent.

Sokkal nagyobb problémát okozna, ha pl. szójaolajból, pálmaolajból – amely önmagában is sokféle lehet – vagy más alapanyagokból készült biodízel koncentrációját kellene meghatározni. Mivel a jövőben nem zárhatók ki ilyen esetek, ezekre a feladatokra is fel kell készülnünk.

Egy friss hír a NET Média Zrt. Pénzcentrum című honlapjáról (2010. május 17):

„A Nestlé új irányelvei szerint nem kerülhetnek a beszállítói láncba olyan cégek, mint például a Sinar Mas mely Indonéziában az esőerdők irtásával telepít ültetvényeket, ezzel nagy mértékben járul hozzá az éghajlatváltozás gyorsításához és fajok pusztulásához, különösen a rendkívül veszélyeztetett orángutánéhoz.”

Mint ismeretes, a Nestlé a világ legnagyobb élelmiszeripari cége. Reménykedjünk.

Felhasznált irodalom:

Johnson, S. (2008): Crankcase Oil Dilution Using Alternative Diesel Fuels, *National Biodiesel Conference, Orlando, Florida*

Kazai Zsolt – Varga Katalin (2007): Bioüzemanyagok a környezeti és gazdasági fenntarthatóság tükrében, *Energia Klub memorandum No. 5 2007. november*

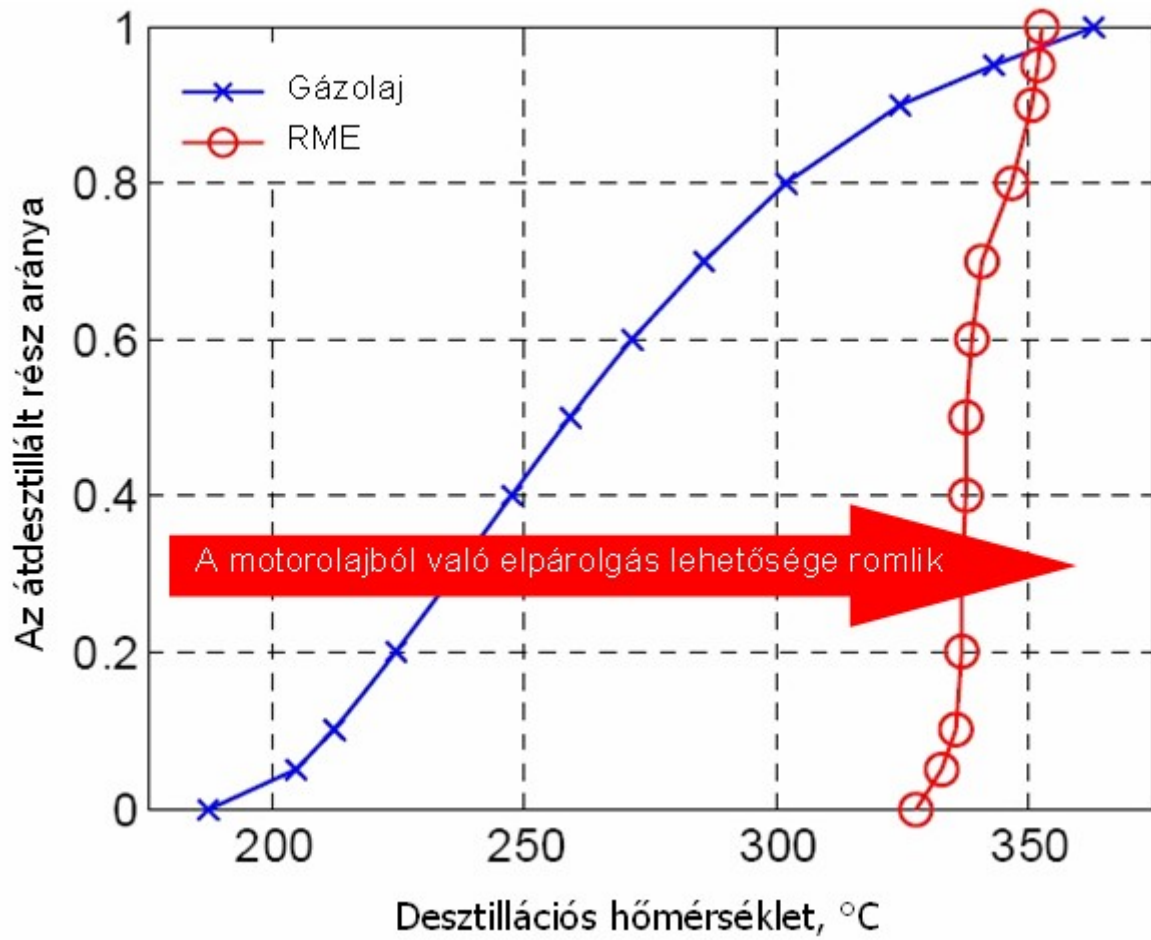
ACEA Statement on Biofuels,

http://www.acea.be/images/uploads/files/20080717_ACEA_Statement_on_Biofuels.pdf

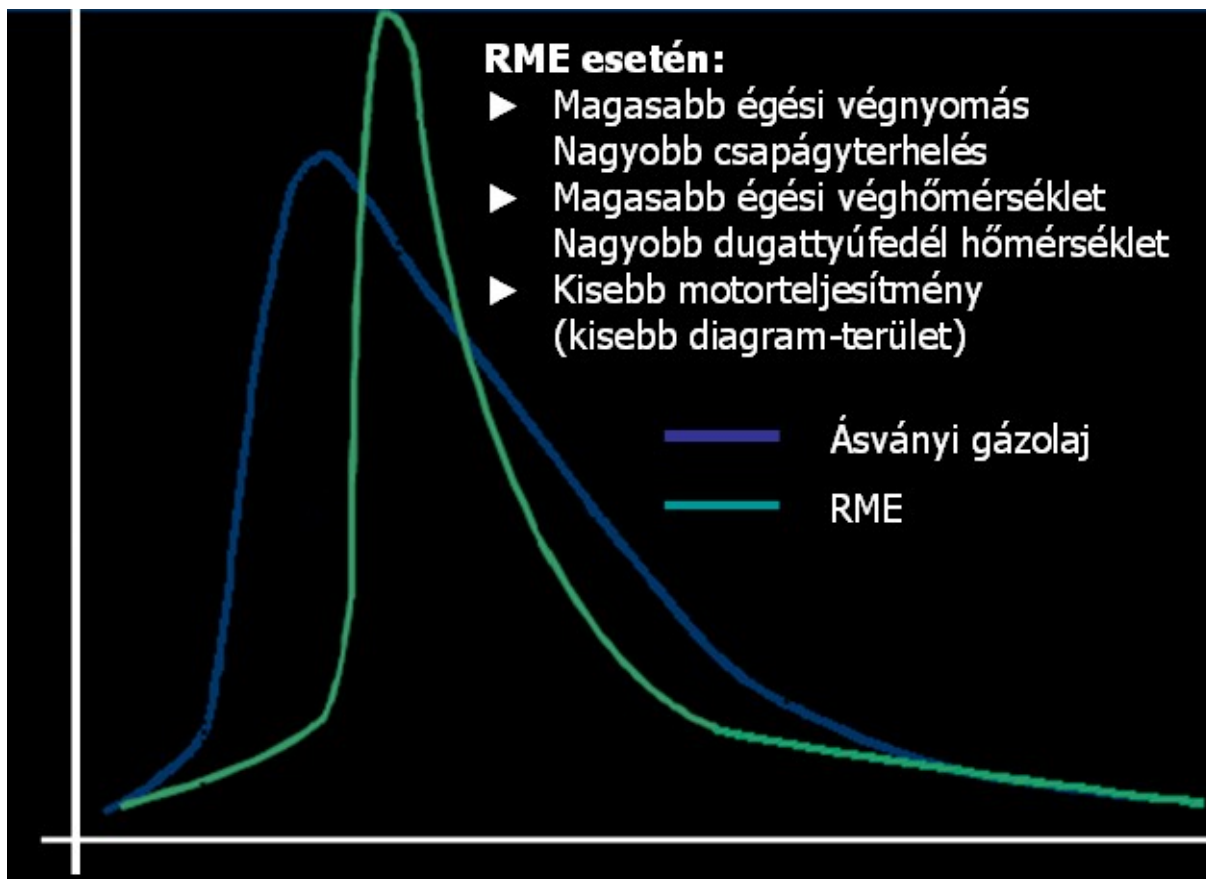
European Biofuels Technology Platform <http://www.biofuelstp.eu/reports.html>



1. ábra: A jatropha curcas sokak szerint a jövő energianövénye. Magjának 40%-át olaj alkotja



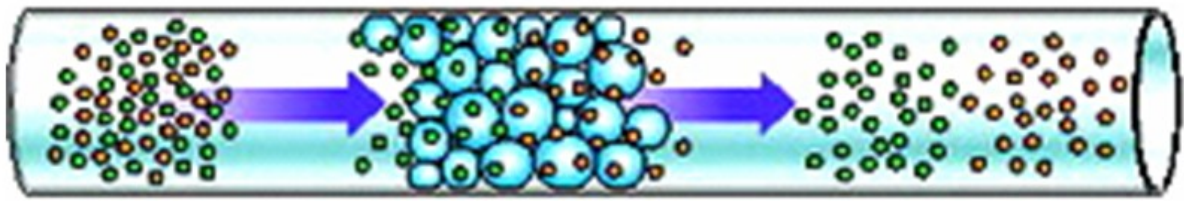
2. ábra: A hagyományos gázolaj, és a repcemetilészter forrásponzeloszlása



3. ábra: Egy hagyományos építésű dízelmotor indikátordiagramja hagyományos gázolaj és repcemetilészter használata esetén



4. ábra: A Volkswagen biodízel kísérletének eredménye: lerakódások és kopás

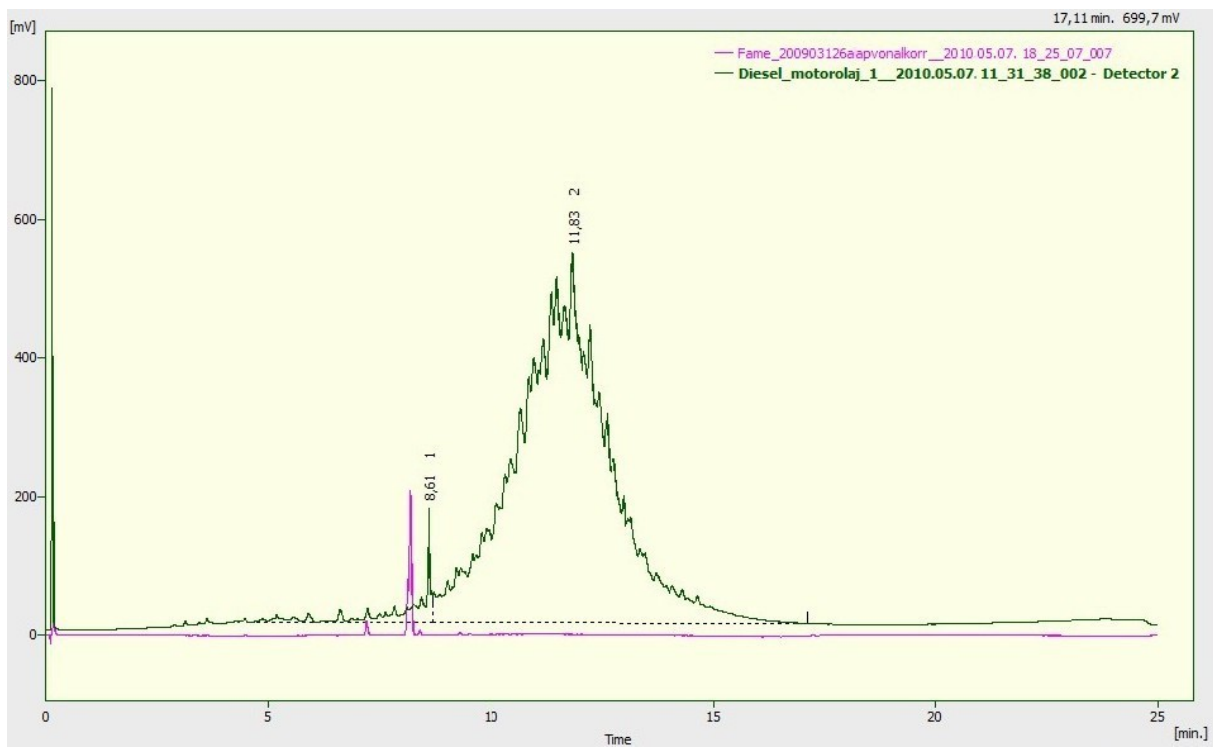


Mintaáram

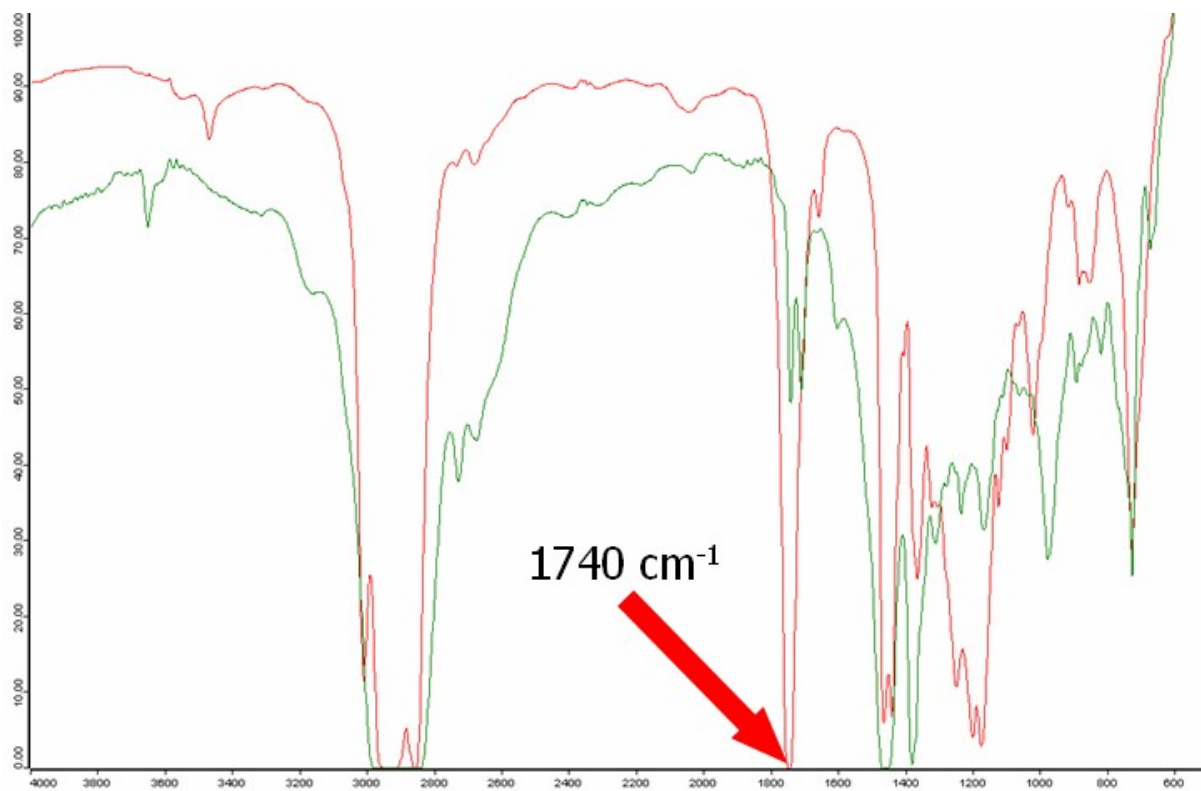
Standard analitikai oszloptöltet

Elkülönülő komponensek

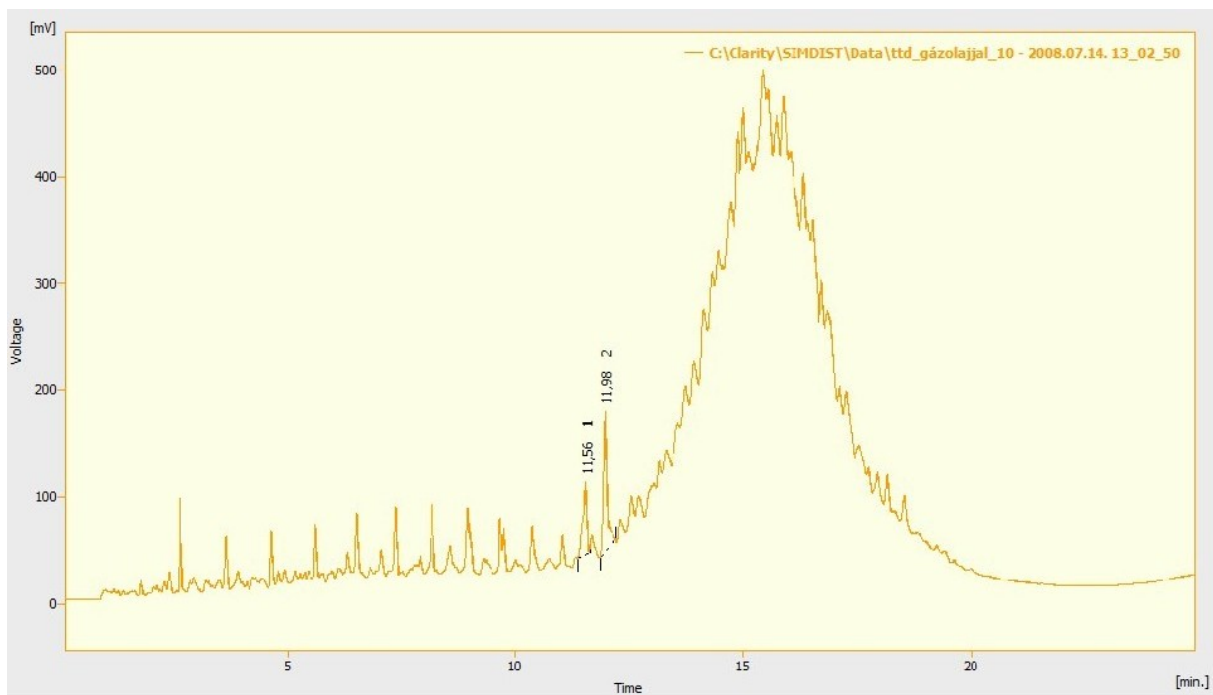
5. ábra: Az analitikai gázkromatográf elkülöníti a minta komponenseit



6. ábra: 100% repceolajból készült biodízel, és egy SAE 15W-40 motorolaj GC felvétele

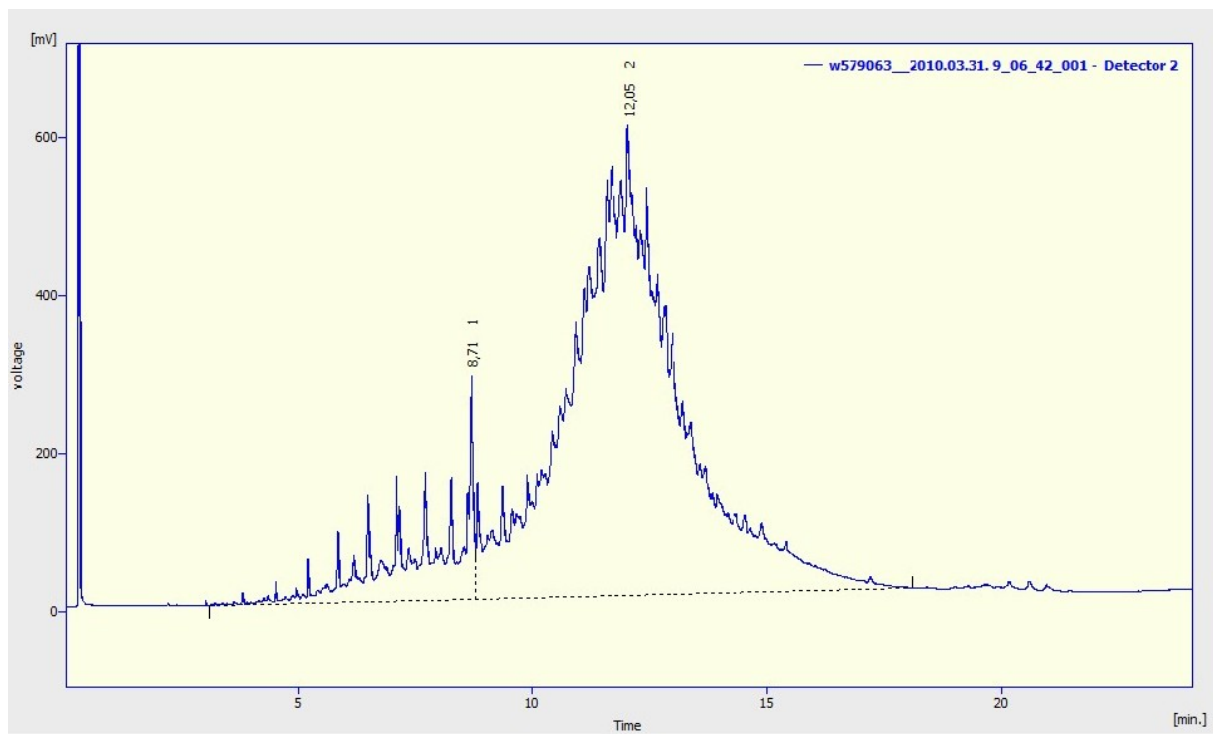


7. ábra: 100% repceolajból készült biodízel, és egy SAE 15W-40 motorolaj IR felvétele



8. ábra: 10% B7 gázolaj szennyeződést tartalmazó SAE 15W-40 motorolaj GC felvétele

Sárga: 10% B7 gázolajat tartalmazó modellelegy



9. ábra: 10% B7 gázolajjal szennyezett valóságos motorolaj minta GC felvétele. Észrevehető különbséget mutat a 8. ábrán bemutatott idealizált esethez képest.