

Nagy Valéria – Beszédes Sándor – Keszthelyi-Szabó Gábor

## Innovatív biodieszel előállítás

*Nagy, Valéria – Beszédes, Sándor – Keszthelyi-Szabó, Gábor: Innovative Biodiesel Production*

*The importance of the research of the biofuels is motivated according to the Hungary's Renewable Energy Action Plan, on the other hand the Europe 2020 also emphasizes the smart and sustainable growth. The direct objective of the research program is to investigate the application of microwave pre-treatment for bio-energetic, the indirect objective is to ensure security of energy supply. Based on the experiences, the microwave energy is preferably used for intensification of certain chemical reactions. Pre-experimental experiences have shown that microwave irradiation in the transesterification of vegetable oils (transesterification with methanol and NaOH catalyst) results in reduction of time and energy demand of the process. Production of vegetable oil-based is made with microwave-assisted technology under different method, operational and process parameters. As a result of the experiments established that the transesterification reaction times of the microwaved transesterification are reduced significantly compared to the conventional transesterification reaction time, however, further investigation of composition of treated mixture and dielectric characteristics of the components are necessary to optimize the procedure for energy aspects.*

**Keyword:** biodiesel, microwave-assisted technology

### ÖSSZEFOGLALÓ

A bio-motorhajtóanyagok előállításával és energetikai célú hasznosításával kapcsolatos kutatások fontosságát egyrészt Magyarország Megújuló Energia Hasznosítási Cselekvési Tervében foglaltak, másrészt az Európa 2020 által is hangsúlyozott intelligens és fenntartható növekedés elősegítése indokolja. Közleményünkben közölt kutatási program közvetlen célja a mikrohullámú előkezelés bio-energetikai célú felhasználási lehetőségének vizsgálata, közvetett cél az energiaellátás biztonságának megteremtése. Az eddigi tapasztalatok alapján a mikrohullámú energiaközlés előnyösen használható egyes kémiai reakciók intenzifikálása területén. Előkísérleti tapasztalataink azt mutatták, hogy a növényi olajok mikrohullámú térben történő átészterezése (metanolos átészterezés NaOH katalizátorral) az eljárás idejének és energiafelhasználásának csökkentését eredményezi. A mikrohullámú energiaközléssel végzett növényi alapú hajtóanyagok előállítása eltérő műveleti-, eljárás- és folyamatparamé-

terek mellett történt. A kísérletek eredményeként megállapítható, hogy a hagyományos átészterezés reakcióidejéhez viszonyítva a mikrohullámmal történt átészterezési reakcióidők jelentősen lecsökkentek, azonban az eljárás energetikai szempontú optimalizálásához a kezelt reakcióelegy összetételének és az összetevők dielektromos jellemzőinek további vizsgálata, illetve meghatározása is szükséges.

Kulcsszavak: biodieszel, mikrohullámú energiaközlés

### BEVEZETÉS

A fenntartható fejlődés és a fenntartható túlélés okán az Európai Unió (EU) kiemelt intézkedése a zöld környezet irányába való elmozdulás, amelynek egyik eleme a hajtóanyagok előállításából és hasznosításából eredő károsanyag kibocsátás folyamatos csökkentése. Ezért elengedhetetlen – a hazai erőforrásokat felhasználó – bio-motorhajtóanyagok előállítási technológi-



ának folyamatos fejlesztése. Az előállítási időt és energiahatékonyságot tekintve innovatív lehet a mikrohullámú technika alkalmazása, ennek kísérleti igazolása. Az előállítási költségek csökkentésében kulcsfontosságú szerepet játszik a folyamatok külső energiaszükségletének csökkentése.

A mikrohullámú technológia hasznosíthatóságát a mezőgazdasági és élelmiszeripari eljárásokban már évtizedek óta vizsgálják, és igazolták annak hatékonyságát. Az utóbbi évtizedben egyre több kutatócsoport foglalkozik a környezetvédelmi technikákban történő felhasználással, továbbá az energetikai célokat szolgáló alkalmazás is egyre inkább előtérbe került a mikrohullámmal támogatott biodieszel előállítás területén. Számos közlemény és tanulmány közül például [Schuchardt et al., 1998.] a kihozatali mutatók alapján kísérleti úton optimalták az ideális alkohol-növényi olaj-katalizátor arányt. A mikrohullámú technika alkalmazásával ugyanis sok esetben a szerves kémiai szintézisek transzformációs hatásfoka javítható, illetve a végtermék, a folyamatok melléktermékeinek tulajdonságai és a hasznosíthatóság is javulhat. Továbbá némely esetben elkerülhető vagy minimalizálható az oldószerek és katalizátorok használata [De La Hoz et al., 2002.]. Ennek igazolására több kutatócsoport is végzett olyan technológiai kísérleteket, amelyek az adott növényi olaj mikrohullámmal támogatott átészterezésének körülményeit határozzák meg tapasztalati úton. A biodieszel előállítás lehetőségeit és kihívásait kutatta [Leadbeater – Stencel, 2006.] és [Al Zuhar, 2010.]. Az átészterezési fok növelésének lehetőségét vizsgálta [Orliac – Silvestre, 2007.], akik a hagyományos átészterezéshez viszonyítva magasabb hozamokat és rövidebb reakció időt értek el nagyobb mennyiségű katalizátor és mikrohullámú energiaközlés egyidejű alkalmazásával. Később [Shakinaz et al., 2010.] a nem élelmezési célú növényi olajokkal és a hulladék növényi olajokkal, míg [Ozturk et al., 2010.] kukoricacsírából nyert magas linolsav tartalmú olajjal végzett kísérleteikkel igazolták, hogy a mikrohullámú besugárzás alkalmazásával bizonyos kémiai re-

akciók felgyorsíthatók a mikrohullám szelektív abszorpciójának, illetve a molekuláris szintű termikus hatásnak köszönhetően.

A mikrohullámú energiaközlés speciális hatásai között valamennyi kutató megemlítette a helyi hőmérsékletemelkedést, illetve a mikrohullámú besugárzás reakciót gyorsító hatását. a [Motasemi – Ani, 2012.] a mikrohullámmal segített biodieszel előállítás területén az elmúlt tíz év kutatás-fejlesztési eredményeiről számoltak be összefoglaló jellegű közleményükben és a biodieszel hajtóanyagként történő hasznosítását is feltételező egyszerűsített energia megtérülési számításuk alapján az előállítási és hasznosítási rendszer fenntarthatóságára következtettek.

Az eddigi eredmények ismeretében a kutatómunkánk fő célkitűzése az EU területén motorhajtóanyagként felhasználható és hazai viszonylatban is rendelkezésre álló néhány növényi olaj mikrohullámú térben végzett átészterezési eljárás vizsgálata, az alapanyag függő műveleti paramétereknek az energetikai mutatók alapján történő optimalása, valamint az előállított biodieszel minőségi paramétereinek és dielektromos paramétereinek összefüggésvizsgálata. E kutatási projekt első szakaszában a rész célkitűzés a kutatási feladatot megvalósító kísérleti berendezés összeállítása, a kísérleti módszer és az energetikai mérési-számítási módszerek megalkotása, alkalmazási feltételeinek meghatározása és validálása, továbbá az egyes alapanyagok esetében az átészterezési előkísérletek elvégzése és a folyamatjellemzők optimalása.

## 1. BODIESEL ELŐÁLLÍTÁSA MIKROHULLÁMÚ ENERGIAKÖZLÉSEL

A technológiai előkísérletek során választ kerestünk annak megállapítására, hogy a belsőégésű motorok hajtóanyagaként hasznosítható növényi olajok (napraforgó, repce) mikrohullámú energiaközléssel végzett átészterezése milyen eltéréseket/hasonlóságokat mutat a hagyományos átészterezéshez viszonyítva. A kísérletileg meghatározott műveleti-, eljárás- és folyamatparaméterek mellett elvégzett mikrohu-

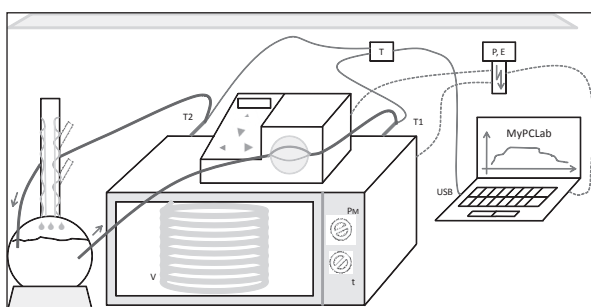
lámmal segített átészterezés eredményeként nyert biodiesel motorhajtóanyag dielektrikus tulajdonságainak ismeretében számolható a mikrohullámú kezelés során a hőkeltés szempontjából hasznosult (disszipált) teljesítmény, az alapvető fizikai, kémiai, tüzeléstechnikai és minőségi paramétereinek ismeretében pedig meghatározhatók egyéb energiaindikátorok.

A kutatás közvetett célja, hogy az Innovatív Unió kiemelt céljaként megjelölt kutatási, fejlesztési és innovációs teljesítmény növelésével hozzájáruljon a fenntartható energetika előmozdításához.

### 1.1. Kísérleti berendezés

A kutatásainkhoz szükséges kísérleti eszközrendszer a Szegedi Tudományegyetem Mérnöki Kara Folyamatmérnöki Intézetének Hő- és Áramlástan Laboratóriumában rendelkezésre áll. A mikrohullámmal segített metanolos átészterezés egy átalakított háztartási mikrohullámú készülékben történt átfolyó rendszerben. Az átészterezés során a hőhatás következtében keletkező pára kondenzációját a zárt rendszerű puffertartálynál végeztük laboratóriumi spirálhűtő segítségével elszívó fülke alatt.

1. ábra: Kísérleti berendezés



A mikrohullámú tér kialakításához a háztartási mikrohullámú készülék egy 8/10 mm átmérőjű, 15 menetes, PTFE anyagból készült csőspirál

kezelőtérrel, továbbá hőmérsékletérzékelőkkel, a be- és kimenő dielektrikum hőmérsékletének mérésére és a hőmérsékletértékek regisztrálására alkalmas szoftvert (myPCLab) tartalmazó mérő és adatgyűjtő számítógépes rendszerrel, az energiaindikátorok meghatározásának/számításának alapját adó jellemzőket regisztráló számítógépes rendszerrel, valamint a folyamatos anyagtovábbítást biztosító perisztaltikus pumpával lett felszerelve. A PTFE alapanyagú csőspirál keresztmetszete és a menetek száma alapján meghatározott hasznos térfogat 450 cm<sup>3</sup>. Az eszközrendszer vázlatos elrendezését az 1. ábra mutatja. A készülék 2450 MHz frekvencián (12,24 cm szabadtéri hullámhossz mellett) 700 W maximális magnetron teljesítmény leadására képes.

### 1.2. A mikrohullámú térben történő átészterezés folyamatparaméterei

Motorhajtóanyagként hasznosítható növényi olajok közé Magyarországon a napraforgóolaj és a repceolaj tartozik. Az előkísérletek során e két növényi olaj átészterezését végeztük el metanol, valamint az olcsó és hatékony NaOH katalizátor felhasználásával. A kísérleti elegyet alkotó adott növényi olaj, metanol és katalizátor keveréke többkomponensű anyag (dielektrikum), amely poláros és ionos molekulákat egyaránt tartalmaz. A metanol a mikrohullámot jól abszorbeáló anyagok közé tartozik. Ennek oka a hidroxil csoportoknak (OH-) a változó polaritású, nagyfrekvenciás elektromágneses térben történő átrendeződése, amelynek során a kinetikai energia intenzív helyi hőfejlődést eredményez. A mikrohullámú kezelések nagy energiasűrűsége, az elegyet alkotó komponensek eltérő

dielektromos tulajdonságai miatti szelektív felmelegedés a hőmérsékletfüggő reakciók gyorsabb lejátszódásához vezet. Az átészterezés műveleti-, eljárás- és folyamatparamétereinek meghatározásánál tehát figyelembe kell venni az elegyet alkotó összetevők (növényolaj, metanol, NaOH) eltérő dielektromos tulajdonságait, ugyanis az elegy dielektromos állandója a hőmérséklet mellett erősen függ az alkotó molekulák szerkezetétől.

Az olajok minőségi bizonyítványa szerinti komponensek (C 16:0, C 18:0, C 18:1, C 18:2, C 18:3, C 20:0, C 20:1, C 22:1) tömegkoncentrációinak és az egyes komponensek hőtani tulajdonságainak ismeretében a kísérlethez felhasznált elegyek fajhőértékei számíthatók:

- napraforgóolaj:metanol:NaOH elegy esetében  $c_p=2,415 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
- repceolaj:metanol:NaOH elegy  $c_p=2,233 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

Az elvégzett technológiai előkísérletek és a témában született szakirodalmi adatok alapján meghatározhatók az eljárás folyamatparamétereit:

- növényi olaj térfogata az elegyben: 82%
- metanol térfogata az elegyben: 18%
- katalizátor mennyisége: az olaj tömegének 0,5%-a
- mikrohullámú kezelési teljesítmény (a magnetron teljesítmény és a sugárzási/sugárzásmentes időperiódusok aránya alapján): 418,1 W
- reakcióidők (a kezelt elegy egyszeri átáramoltatásának megfelelően, illetve a metanol forráspontja alatti kilépési hőmérséklet figyelembevételével): 300 és 360 sec
- folyamat jellege: folyamatos anyagtovábbítás

## 2. KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK

A kísérleti berendezéshez kapcsolt hőmérséklet érzékelő és regisztráló myPCLab szoftverrel rögzített  $T_{be}$  és  $T_{ki}$  hőmérsékletek, hőmérsékleti

profilok, valamint az üregrezonátor geometriai paramétereit és a dielektrikum hőtani tulajdonságai alapján meghatározhatók a vizsgált növényi olajok dielektromos jellemzői, a disszipált teljesítmény, az átészterezés összenergia igénye, hatásfoka és hatékonysága. Az összehasonlítás alapja minden esetben a hagyományos átészterezés.

Mivel az üregrezonátorban nincs fázistolás, ezért az  $\epsilon'$  a dielektromos állandó valós része (permittivitás) nem hat vissza a disszipált teljesítményre. Az  $\epsilon''$  a dielektromos állandó képzetes része (abszorpciós tényező) a mikrohullámú energia hővé alakulásának mértékére jellemző. Ismert összetételű anyag esetében az összetételnek megfelelő fajhő, a kezelt anyag tömegárama és a hőmérsékletemelkedés mértéke alapján a klasszikus kalorikus módszerrel kiszámítható hőmennyiség megegyezik a mikrohullámú sugárzás során az anyagban disszipálódott teljesítménnyel. Ennek értelmében a dielektrikumban elnyelődött mikrohullámú teljesítmény a hőtani jellemzők ismeretében (1) és a villamos és dielektromos paraméterek ismeretében (2) is felírható a következőképpen:

$$P_{disszipált} = c_p \cdot m \cdot \dot{T} \quad [\text{W}] \quad \text{és} \quad (1)$$

$$P_{disszipált} = 2 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot f \cdot E_{RMS}^2 \cdot \epsilon''_{(T_{ki})} \quad [\text{W}\cdot\text{m}^{-3}] \quad (2)$$

Az (1) és (2) összefüggésekből meghatározható az  $\epsilon''$ , melyet visszahelyettesítve valamelyik egyenletbe, adódik a disszipált teljesítmény. A számítás az alábbi mennyiségek és részösszefüggések felhasználásával történik:

- $c_p$  – a kezelt elegy átlagos fajhője [ $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ]
- $m$  – a kezelt elegy tömege [kg]
- $\dot{T}$  – a kimenő hőmérséklet idő szerinti deriváltja [ $\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$ ]
- $\epsilon_0$  – elektromos permittivitás [ $\text{A}\cdot\text{s}\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ ]
- $f$  – frekvencia [ $\text{s}^{-1}$ ]

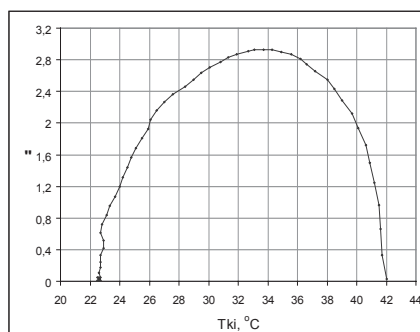
- $E_{RMS}$  – villamos térerő [ $V \cdot m^{-1}$ ] a tápvonali impedancia, az átlagos magnetron teljesítmény és az üregrezonátor geometriai méreteinek függvényében

Az (1) és (2) egyenletek felhasználásával, a fentiek alapján az adott elegyre vonatkozó dielektromos állandó a kísérlet során folyamatosan meghatározható a hőmérséklet függvényében:

$$\epsilon'' = \frac{c_p \cdot m \cdot \dot{T}}{2 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot f \cdot E_{RMS}^2} \quad (3)$$

A dielektromos állandó értéke azt mutatja meg, hogy milyen mértékben hat az elektromos tér egy adott közegre (dielektrikumra). A vizsgált többkomponensű anyagok dielektromos állandója és a hőmérséklet között nemlineáris összefüggés van. Az elegyet alkotó komponensek és ezek összetételi arányai befolyásolják az  $\epsilon''$  értéket. A kísérletekkel meghatározott dielektromos tényező értékeit, valamint a fajlagos elnyelési tényezőket a napraforgó olaj és a repceolaj mikrohullámú átészterezése során 418,1 W átlagos magnetron teljesítmény mellett a 2. és 3. ábrák szemléltetik. Megfigyelhető, hogy a napraforgó olaj esetében 300 s kezelési

2. ábra:  $\epsilon''$  a kimeneti hőmérséklet függvényében napraforgó olaj mikrohullámú átészterezése során

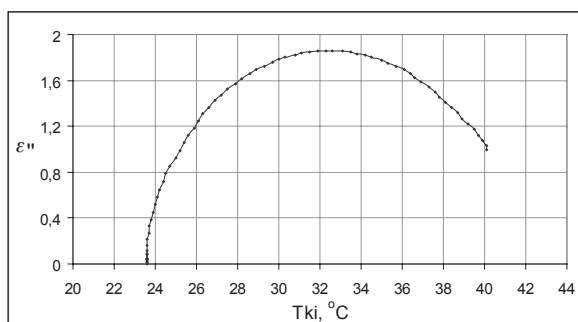


időintervallumot tekintve 33,7 °C-nál éri el a dielektromos tényező a maximális (2,93) értéket, míg repceolaj esetében 360 s kezelési időintervallumot tekintve 32,3 °C-nál adódik a dielektromos állandó totális maximuma (1,86).

A növekvő hőmérsékletű dielektrikum (növényolaj és metanol elegy) esetében a dielektromos tényező értéke a maximális érték után csökken, vagyis az anyag kevesebb mikrohullámú teljesítményt tud abszorbeálni. A mikrohullámmal támogatott átészterezéskor mindenkor figyelembe kell venni, hogy az adott többkomponensű anyag dielektromos állandója az ún. multi-permittivitási elv alapján az eltérő dielektromos állandókkal rendelkező összetevők legkisebb és legnagyobb dielektromos állandói közé esik.

Az 1. táblázat összefoglalóan tartalmazza a napraforgó olajjal, illetve a repceolajjal végzett mikrohullámmal támogatott átészterezési kísérletek mért és/vagy számított eredményeit, különös tekintettel az átészterezés hatékonyságát befolyásoló jellemzőkre.

3. ábra  $\epsilon''$  a kimeneti hőmérséklet függvényében repceolaj mikrohullámú átészterezése során



### 3. KÖVETKEZTETÉSEK, ÖSSZEGRÉS

A közölt eredmények alapján a vizsgált növényi olajok (napraforgó olaj, repceolaj) tekintetében megállapítható, hogy a mikrohullámmal támogatott átészterezés energiahatékony és gyors folyamat, ezáltal csökkenti a termék költségét. A kísérleti eredmények ismeretében a kutatások további iránya lehet a dielektrikus állandó és a minőségi paraméterek (viszkozitás stb. közötti összefüggés(ek) vizsgálata, ezt követően pedig a dielektrikus paraméterek

folyamat közbeni nyomonkövetése és egy matematikailag jól kezelhető folyamatszabályozási és energetikai rendszermodell kidolgozása.

1. táblázat A hagyományos és a mikrohullámmal segített átészterezés főbb jellemzői

Jellemzők	Mikrohullámú átészterezés	
	napraforgó olaj	repceolaj
hozam [%]	93,7-96,8	94,5-97,5
energiaigény [J/ml biodiesel]	390-403	387-400
fajlagos elnyelési tényező (SAR) [W/g elegy]	<1,56	<1,07
folyamat hatékonysága	magas	
módszer	folyamatos	

#### Felhasznált irodalom

- [1.] AL ZUHAIR S. [2007]: Production of biodiesel: possibilities and challenges. In: Biofuels Bioprod Bioref 1(1):57–66.
- [2.] DE LA HOZ A., LOUPY A. [2002]: Microwaves in Organic Synthesis. Wiley – VCH, Weinheim
- [3.] LEADBEATER NE, STENCEL LM [2006]: Fast, easy preparation of biodiesel using microwave heating. In: Energy Fuels 20(5) pp. 2281-2283
- [4.] MOTASEMI F., F.N. ANI [2012]: A review on microwave-assisted production of biodiesel. In: Renewable and Sustainable Energy Reviews 16, pp 4719–4733
- [5.] ORLIAC O., SILVESTRE F. [2007]: Microwave esterification of sunflower proteins in solvent-free conditions. In: Bioresource Technology 87, pp. 63-68
- [6.] OZTURK G, KAFADAR A. B., DUZ M. Z., SAYDUT A., HAMAMCI C. [2010]: Microwave assisted transesterification of maize (Zea Mays L.) oil as a biodiesel fuel. In: Energy Exploration & Exploitation, Vol. 28 (1), pp. 47-58
- [7.] SCHUCHARDT U, SERCHELI R, VARGAS RM [1998]: Transesterification of vegetable oils: a review. In: Brazil Chem Soc 9 (3), pp. 199-210
- [8.] SHAKINAZ A. EL SHERBINY, AHMED A. REFAAT, SHAKINAZ T. EL SHELTAWY [2010]: Production of biodiesel using the microwave technique. In: Journal of Advanced Research Vol.1, pp. 309-314

A kutatás az Európai Unió és Magyarország támogatásával a TÁMOP 4.2.4.A/2-11-1-2012-0001 azonosító számú „Nemzeti Kiválóság Program – Hazai hallgatói, illetve kutatói személyi támogatást biztosító rendszer kidolgozása és működtetése konvergencia program” című kiemelt projekt Magyar Zoltán Posztdoktori Ösztöndíjának keretei között, továbbá az OTKA 105021 azonosítójú pályázat támogatásával valósult meg.